Série A, nº ORSAY
Nº d'ordre :
13

# THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de
*DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES*

par

**Georgette GOUSSELAND**

1re *THÈSE*

## Emploi de l'approximation des électrons presque libres dans l'étude des métaux alcalins et de leurs alliages

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 12 Octobre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. GUINIER — *Président*
FRIEDEL, de GENNES — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

Série A, ORSAY
N° d'ordre :
13

# THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de
*DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES*

par

**Georgette GOUSSELAND**

1re *THÈSE*

## Emploi de l'approximation des électrons presque libres dans l'étude des métaux alcalins et de leurs alliages

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 12 Octobre 1962 devant la Commission d'examen :

MM. GUINIER — *Président*
FRIEDEL, de GENNES — *Examinateurs*

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1963

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

*Doyen* ..... M. ZAMANSKY.

## PROFESSEURS

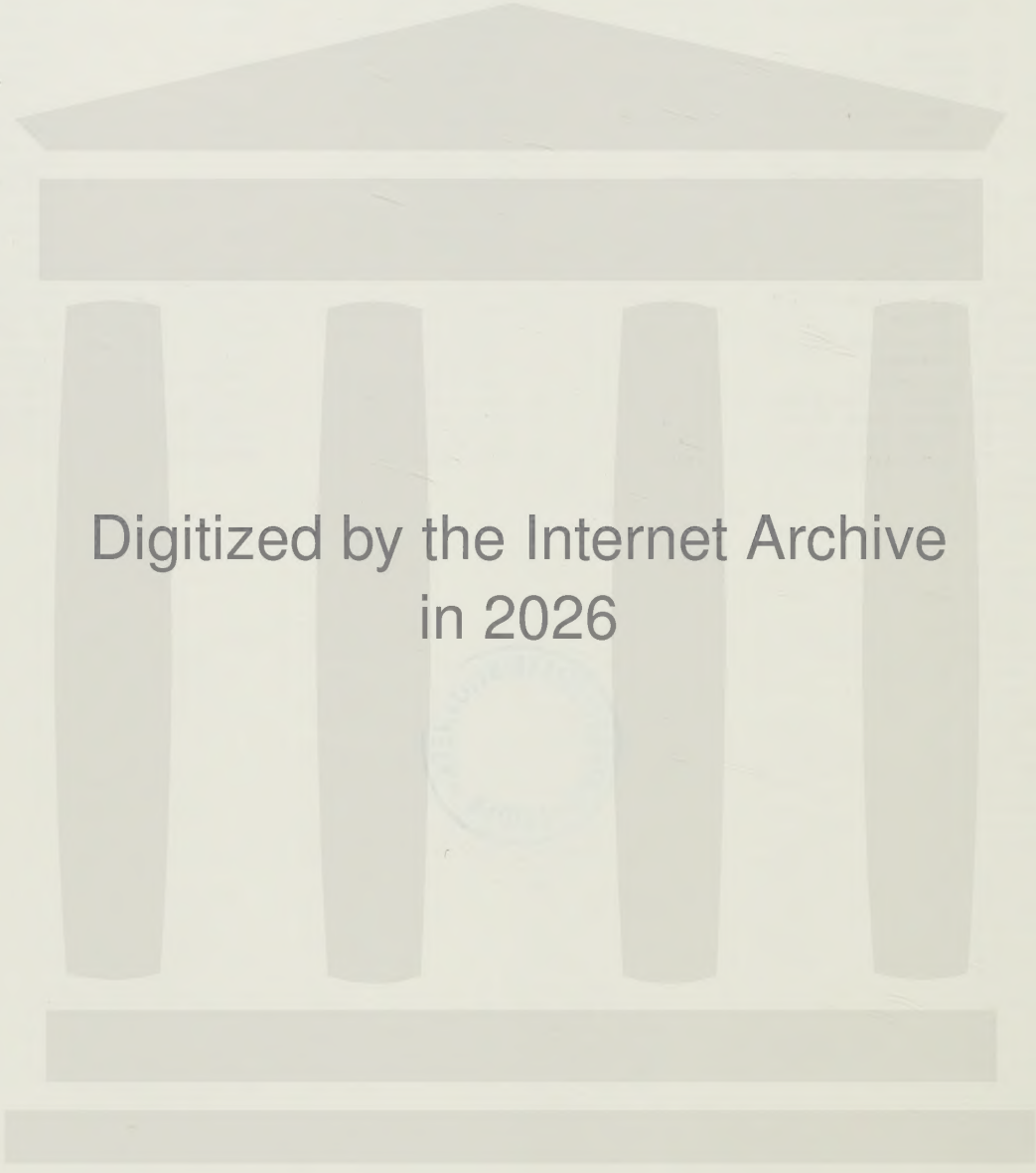
| | | |
|---|---|---|
| G. JULIA ..... | T | Analyse supérieure et Algèbre supérieure. |
| DE BROGLIE ..... | T | Théories physiques. |
| PRENANT ..... | T | Anatomie et histologie comparées. |
| GRASSÉ ..... | T | Évolution des êtres organisés. |
| PRÉVOST ..... | T | Chimie organique. |
| CHAUDRON ..... | T | Chimie appliquée. |
| WYART ..... | T | Minéralogie et Cristallographie. |
| TEISSIER ..... | T | Zoologie. |
| MANGENOT ..... | T | Biologie végétale (Orsay). |
| AUGER ..... | T | Physique quantique et Relativité. |
| MONNIER ..... | T | Physiologie générale. |
| PIVETEAU ..... | T | Paléontologie. |
| ROCARD ..... | T | Physique (E.N.S.). |
| CARTAN ..... | T | Mathématiques (E.N.S.). |
| LAFFITTE ..... | T | Chimie générale. |
| FAVARD ..... | T | Géométrie supérieure. |
| COULOMB ..... | T | Physique du Globe. |
| M^lle^ COUSIN ..... | T | Biol. animale (S.P.C.N.). |
| CHRÉTIEN ..... | T | Chimie minérale. |
| DRACH ..... | T | Zoologie. |
| KASTLER ..... | T | Physique (E.N.S.) |
| EPHRUSSI ..... | T | Génétique. |
| RIVIÈRE ..... | T | Géologie (S.P.C.N.) et sédim. |
| GAUTHERET ..... | T | Biologie végétale (P.C.B.). |
| R. LUCAS ..... | T | Recherches physiques. |
| A. THOMAS ..... | T | Biologie cellulaire. |
| ARNULF ..... | T | Optique appliquée |
| MORAND ..... | T | Physique Enseignement. |
| SOLEILLET ..... | T | Physique (P.C.B.). |
| FORTIER ..... | T | Mécanique expérim. des fluides. |
| DANJON ..... | T | Astronomie. |
| PETIT ..... | T | Biologie maritime. |
| QUENEY ..... | T | Météorologie et dynamique atmosphérique. |
| GALLIEN ..... | T | Embryologie. |
| EICHHORN ..... | T | Botanique. |
| DE CUGNAC ..... | T | Biologie végétale (S.P.C.N.). |
| M^lle^ GAUCHOIS .... | T | Chimie physique. |
| THELLIER ..... | T | Physique du Globe. |
| L'HÉRITIER ..... | T | Biologie générale (Orsay). |
| GRIVET ..... | T | Radioélectricité (Orsay). |
| PONCIN ..... | T | Mécanique générale. |
| DUBREIL ..... | T | Arithmétique et théorie des nombres. |
| QUELET ..... | T | Chimie organique. |
| CAGNIARD ..... | T | Géophysique appliquée. |
| CHAMPETIER ..... | T | Chimie macromolécul. |
| CUVILLIER ..... | T | Micropaléontologie. |
| JUNG ..... | T | Pétrographie. |
| TRILLAT ..... | T | Microscopie et diffraction électronique. |
| WIEMANN ..... | T | Chimie org. et structurale. |
| JACQUINOT ..... | T | Spectroscopie et physique céleste (Orsay). |
| VASSY ..... | T | Physique de l'atmosphère. |
| DESTOUCHES ..... | T | Théories physiques. |
| AMIEL ..... | T | Chimie générale. |
| HOCART ..... | T | Minéralogie et Cristallographie. |
| J.-P. MATHIEU ... | T | Physique (Optique). |
| COUTEAUX ..... | T | Biologie animale (P.C.B.). |
| MAY ..... | T | Zoologie (Orsay). |
| CHOQUET ..... | T | Théorie des fonct. et topologie. |
| FELDMANN ..... | T | Biologie végétale marine. |
| GUINIER ..... | T | Physique des solides (Orsay). |
| JOST ..... | T | Physiologie comparée. |
| FORTET ..... | T | Calcul des probabilités et physique mathématique. |
| SCHWARTZ ..... | T | Calcul diff. et intégr. |
| CHOUARD ..... | T | Physiologie végétale. |
| MALAVARD ..... | T | Aviation (Techn. Aéronaut.). |
| BRELOT ..... | T | Calcul différentiel et intégral. |
| NORMANT ..... | T | Synthèse organique générale. |
| BÉNARD ..... | T | Chimie minérale. |
| BUVAT ..... | T | Botanique (E.N.S.). |
| DUGUÉ ..... | T | Statistiques mathém. |
| SOULAIRAC ..... | T | Psychophysiologie. |
| ULRICH ..... | T | Physiologie végétale |
| MARÉCHAL ..... | T | Optique théorique et appliquée. |
| KIBRMANN ..... | T | Théories chimiques. |
| CHADEFAUD ..... | T | Botanique. |
| M^lle^ LE BRETON .. | T | Physiologie de la nutrition. |
| SALEM ..... | T | Mathématiques générales. |
| LELONG ..... | T | Application de l'analyse à la géométrie. |
| DEVILLERS ..... | T | Anatomie et Histologie comparées. |
| EHRESMANN ..... | T | Topologie algébrique. |
| FRANÇON ..... | T | Physique (S.P.C.N.). |
| GLANGEAUD ..... | T | Géographie physique et Géologie dynamique. |
| GODEMENT ..... | T | Mathématiques (M.P.C.). |
| PISOT ..... | T | Techniques mathématiques de la physique. |
| ROCH ..... | T | Géologie. |
| SCHATZMAN ..... | T | Astrophysique. |
| TERMIER ..... | T | Paléontologie stratigraphique. |
| ZAMANSKY ..... | T | Mathématiques générales. |
| LENNUIER ..... | T | Physique (M.G.P.). |
| RIZET ..... | T | Génétique (Orsay). |
| ROUTHIER ..... | T | Géologie appliquée. |
| M^me^ TONNELAT ... | T | Physique théorique. |
| DIXMIER ..... | T | Mathématiques (M.P.C.) |
| SOUCHAY ..... | T | Chimie générale. |
| AIGRAIN ..... | T | Électrotechnique générale. |
| BRUSSET ..... | T | Chimie systématique. |
| M. LÉVY ..... | T | Physique théorique des hautes énergies (Orsay) |
| M^me^ CHAIX ..... | T | Chimie biologique. |
| M^me^ HUREL-PY ... | | Biologie végétale (P.C.B.) |
| PIAUX ..... | T | Chimie (M.P.C.). |
| BRUN ..... | T | Mécan. théorique des fluides. |
| LEDERER ..... | T | Chimie biologique. |
| M^me^ DUBREIL ..... | T | Mathématiques (Agrég.) |
| M^me^ LELONG ..... | T | Mathématiques (E.N.S.). |
| BELLAIR ..... | T | Géologie (S.P.C.N.). |
| COTTE ..... | T | Physique électricité. |
| J.-E. DUBOIS ..... | T | Chimie organique. |
| LAMOTTE ..... | T | Zoologie (E.N.S.). |
| A. MICHEL ..... | T | Chimie minérale (Orsay) |
| OLMER ..... | T | Énergétique générale. |
| ROUAULT ..... | T | Électricité (Orsay). |
| GAUTHIER ..... | T | Mécanique appliquée |
| BARCHEWITZ ..... | T | Chimie physique |
| BROSSEL ..... | T | Physique atomique. |
| BUSER ..... | T | Physiologie comparée. |
| CAMUS ..... | T | Physiologie végétale (B.M.P.V.). |
| CASTAING ..... | T | Physique (Orsay). |
| CURIEN ..... | T | Minéralogie et Cristallographie. |
| MOYSE ..... | T | Physiologie végétale (Orsay). |
| NOIROT ..... | T | Évolution des êtres organisés. |
| PANNETIER ..... | T | Chimie générale (Orsay). |
| POSSOMPES ..... | T | Zoologie. |
| PULLMAN. . ..... | T | Chimie théorique. |
| TEILLAC ..... | T | Physique nucléaire et Radioactivité |
| TONNELAT ..... | T | Biologie physico-chim. |
| VILLE ..... | T | Économétrie. |
| WILLEMART ..... | T | Chimie (P.C.B.). |
| DODE ..... | T | Chimie (Orsay) |
| FREYMANN ..... | T | Recherches physiques. |
| GUINOCHET ..... | T | Biol. végét. (S.P.C.N.) (Orsay). |

# PROFESSEURS *(suite)*

| | | |
|---|---|---|
| ROLLET ..... | T | Chimie (P.C.B.). |
| Mlle JOSIEN ..... | T | Chimie (S.P.C.N.). |
| CHEVALLEY ..... | T | Géométrie algébrique et théorie des groupes. |
| ARNOULT ..... | T | Électronique (Orsay). |
| CHAPELLE ..... | T | Physique (Orsay). |
| DELANGE ..... | T | Mathématiques (Orsay). |
| DENY ..... | T | Mathématiques générales (Orsay). |
| GERMAIN ..... | T | Mécanique théorique des fluides. |
| G. LUCAS ..... | T | Géologie. |
| ALLARD ..... | T | Chimie physique. |
| BERTHELOT ..... | T | Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay). |
| BRICARD ..... | T | Météorologie et physique de l'atmosphère. |
| Mme ALBE-FESSARD | T | Psychophysiologie. |
| FRIEDEL ..... | T | Physique des solides (Orsay). |
| M. JULIA ..... | | Études des mol. naturelles complexes. |
| LENDER ..... | T | Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay). |
| MAGAT ..... | | Physicochimie des radioéléments. |
| Mlle QUINTIN ..... | T | Électrochimie. |
| MONOD ..... | T | Chimie du métabolisme. |
| BENOIT ..... | T | Physiol. anim. (Orsay) |
| DE POSSEL ..... | T | Analyse numérique. |
| CHARLOT ..... | T | Chimie analytique. |
| HAÏSSINSKY ..... | T | Radiochimie. |
| LEMÉE ..... | T | Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay). |
| GUÉRIN ..... | T | Chimie (M.P.C.) (Orsay). |
| M. CHATELET ..... | T | Chimie (P.C.B.). |
| JEAN ..... | T | Physique nucléaire (Orsay). |
| MATTLER ..... | T | Physique (S.P.C.N.). |
| L. MICHEL ..... | | Physique théor. des hautes énergies (Orsay). |
| BERGERARD ..... | T | Zoologie (Orsay). |
| BERTEIN ..... | T | Électronique (Orsay). |
| BOUISSIÈRES ..... | | Chimie des radioéléments (Orsay). |
| Mme COUTURE .... | T | Thermodynamique et mécanique physique. |
| ELLENBERGER .... | T | Géologie appliquée sur le terr. |
| FRANC ..... | | Biol. animale (P.C.B.). |
| SCHNELL ..... | | Botanique tropicale (Orsay). |
| STOLKOWSKI ..... | | Physiologie générale. |
| ACHER ..... | | Chimie biol. (Orsay). |
| BAUDOIN ..... | | Biologie animale (P.C.B.). |
| BEAUMONT ..... | | Biologie animale (S.P.C.N.). |
| BLAMONT ..... | T | Géophysique ionosphère. |
| BOURREAU ..... | | Botanique. |
| D. CURIE ..... | | Physique (M.G.P.). |
| DURAND-DELGA ... | | Géologie. |
| FRÉON ..... | T | Chimie organique (Orsay) |
| HELLER ..... | T | Physiologie végétale. |
| TORTRAT ..... | T | Calcul des probabilités. |
| CAILLEUX ..... | | Géologie (S.P.C.N.). |
| MAGNAN ..... | T | Physique (S.P.C.N.). |
| DAUDEL ..... | T | Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire. |
| Mlle FOURCROY ... | | Biol. végétale (S.P.C.N.) |
| Mme CHOQUET-BRUHAT ..... | T | Mécanique analytique et mécanique céleste. |
| Mlle VEIL ..... | | Physiologie générale. |
| LWOFF ..... | T | Microbiologie. |
| SIESTRUNCK ..... | T | Mécanique physique et expérimentale. |
| LACOMBE ..... | T | Métallurgie des métaux nucléaires. |
| BROCHARD ..... | T | Physique P.C.B. (Orsay) |
| CABANNES ..... | T | Mécanique générale. |
| LESIEUR ..... | T | Mathématiques M.P.C. (Orsay). |
| MAZET ..... | T | Mécanique générale (Orsay). |
| CAIRE ..... | | Géographie phys. et Géol. dynamique. |
| COMOLET ..... | T | Mécanique des fluides. |
| CORABOEUF ..... | | Physiologie animale. |
| DELLOUE ..... | | Physique de l'exosphère. |
| GORENFLOT ..... | | Botanique II (Orsay). |
| HOUILLON ..... | | Biologie animale (P.C.B.). |
| J. JULLIEN ..... | | Chimie (P.C.B.). |
| MALGRANGE ..... | T | Tech. math. de la Phys. |
| OLIVIER ..... | | Anthropologie. |
| NOZERAN ..... | T | Botanique II (Orsay). |
| BLANC-LAPIERRE... | | Phys. E.N.S. (Orsay) |

*Secrétaire Général* ..... R. POULLAIN

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538119_0041

A MES PARENTS

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. le Professeur J. Friedel qui m'a accueillie dans son laboratoire de Physique des Solides à la Faculté des Sciences d'Orsay et qui m'a constamment guidée au cours de ce travail. Ses nombreux conseils m'ont été d'un grand secours.

Je remercie également M. le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, ainsi que M. le Directeur du Collège Scientifique Universitaire d'Amiens et les Professeurs de la Faculté des Sciences de Lille qui m'ont accordé toutes facilités pour pouvoir accomplir ce travail.

*Thèse de Paris*, 1962.

Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay
(Professeur J. Friedel)
*Orsay (S.-et-O.)*

# EMPLOI DE L'APPROXIMATION DES ÉLECTRONS PRESQUE LIBRES DANS L'ÉTUDE DES MÉTAUX ALCALINS ET DE LEURS ALLIAGES

Par

Georgette GOUSSELAND

## *INTRODUCTION*

*Les propriétés physiques des solides dépendent de leur structure électronique. Beaucoup d'entre elles sont liées à la forme de la surface de Fermi et à la densité d'états (conductivité électrique, pouvoir thermoélectrique, chaleur spécifique électronique, susceptibilité magnétique de Pauli...) et depuis plusieurs années des recherches expérimentales et théoriques ont été entreprises pour déterminer les surfaces de Fermi des différents métaux.*

*Un certain nombre de propriétés, cependant, dépendent de la répartition des électrons dans l'espace réel (déplacement de Knight, propriétés optiques, X...). La connaissance de la répartition électronique dans l'espace réel est donc également nécessaire.*

*Les métaux alcalins, qui n'ont qu'un seul électron de conductibilité, ont donné lieu à de nombreux travaux. Les électrons de conductibilité de ces métaux ont tout d'abord été traités comme des électrons libres ; en fait, un certain nombre de propriétés ont pu être assez bien expliquées en utilisant le modèle des électrons libres, mais ce modèle qui ne fait pas intervenir le réseau est insuffisant.*

*Des études théoriques sur la surface de Fermi ont été faites par Kohn et Rostoker* (1), *Howarth et Jones* (2), *Callaway* (3), *Ham* (4), *des calculs de masses effectives par Kuhn et Van Vleck* (5), *Silvermann* (6), *Brooks* (7), *Ham* (4). *Tous ces calculs récents, bien qu'ils ne soient pas tous concordants, montrent une assez forte anisotropie de la surface de Fermi, surtout pour le lithium ; celle du sodium diffère peu d'une sphère.*

*En dépit des progrès considérables faits pour l'étude des surfaces de Fermi, aucune mesure expérimentale directe de l'anisotropie de la surface de Fermi n'a encore été faite. Les résultats que l'on possède sont très fragmentaires, mais Cohen et Heine* (8) *ont montré que tous les résultats expérimentaux obtenus (magnétorésistance, chaleur spécifique, propriétés thermoélectriques...) peuvent s'expliquer en supposant une surface de Fermi anisotrope.*

*Dans ce travail, nous faisons une étude des métaux alcalins en utilisant l'approximation des électrons presque libres.*

*Nous supposons que les électrons de la bande de conductibilité de ces métaux sont soumis à un potentiel périodique faible et nous prenons comme fonction d'onde de ces*

*électrons une fonction d'onde d'électrons presque libres modulée par celle du bas de bande de conductibilité.*

*Tout d'abord, à l'aide de ce modèle, nous étudierons les propriétés de l'espace réciproque et nous discuterons de la validité de cette approximation en comparant les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux et les résultats théoriques fournis par d'autres méthodes.*

*Ensuite, nous ferons l'étude de la répartition électronique dans l'espace réel et nous en déduirons des résultats relatifs aux coefficients de Knight et aux gradients de champ électrique produits par des déformations du réseau.*

*La dernière partie est consacrée à l'étude de la diffusion des électrons presque libres par des potentiels perturbateurs faibles.*

*Une précédente étude* (34) *nous a permis de déterminer la répartition spatiale des électrons presque libres diffusés par un puits « δ » ainsi que les valeurs du couplage Rudermann Kittel dans cette approximation ; elle a montré que ce couplage est anisotrope et que ses valeurs diffèrent notablement de celles obtenues dans une approximation d'électrons libres, même pour le sodium et le potassium qui ont une surface de Fermi pratiquement sphérique.*

*Ici, nous verrons comment l'approximation des électrons presque libres peut être utilisée dans l'étude des alliages des métaux alcalins en examinant la distribution des électrons presque libres autour d'une impureté représentée par un potentiel de Yukawa et nous en déduirons les valeurs du déplacement de Knight dans ces alliages.*

*Ces études montrent que, dans le cas des métaux alcalins, l'approximation des électrons presque libres donne des résultats d'un bon ordre de grandeur et permet d'expliquer, de façon satisfaisante, un grand nombre de propriétés des métaux alcalins, notamment les valeurs du déplacement de Knight de ces métaux.*

*Cette approximation permet une étude facile de tout l'espace réciproque à l'aide d'un nombre minime de paramètres et elle a l'intérêt de relier très simplement les propriétés de l'espace des moments et de l'espace réel.*

## CHAPITRE PREMIER

## L'APPROXIMATION DES ÉLECTRONS PRESQUE LIBRES

### A. — Généralités

Les métaux alcalins possèdent un électron de conductibilité par atome. Dans le métal, les électrons de la bande de conduction sont soumis à un potentiel ayant la périodicité du réseau cristallin. L'approximation des électrons presque libres consiste à traiter ce potentiel comme une perturbation, c'est-à-dire à considérer que les variations relatives du potentiel $V(\underset{\sim}{r})$ sont faibles.

Cette hypothèse a été justifiée d'une façon d'ailleurs assez peu convaincante par Phillips et Kleinmann (9) ; en utilisant la méthode des ondes planes orthogonalisées, ceux-ci ont montré que la condition d'orthogonalité des fonctions d'onde des électrons de conduction aux fonctions d'onde atomiques internes est équivalente à la présence d'un « pseudo-potentiel » répulsif. Ce « pseudo-potentiel » s'oppose au potentiel attractif des noyaux ; les électrons sont alors soumis à un potentiel résultant $V(\underset{\sim}{r})$ qui représente la différence entre ces potentiels. Phillips et Kleinmann ont montré qu'en tout point, même au niveau des noyaux (étant donné les rapides oscillations de la fonction d'onde en ces régions), le potentiel résultant est faible.

Ce potentiel périodique peut se développer en série de Fourier :

$$V(\underset{\sim}{r}) = \sum_n V_n \mathbf{e}^{-i\underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r}}, \qquad (1.1)$$

$\underset{\sim}{n}$ est un vecteur du réseau réciproque.

Les coefficients $V_n$ sont faibles et diminuent assez rapidement lorsque $|\underset{\sim}{n}|$ augmente.

Une autre façon (10) d'introduire le potentiel efficace $V(\underset{\sim}{r})$ est d'écrire la solution $\varphi$ de l'équation de Schrœdinger dans le potentiel de réseau $V_R(\underset{\sim}{r})$ (*) :

$$\Delta\varphi + 2[E - V_R(\underset{\sim}{r})]\varphi = 0$$

sous la forme :

$$\varphi = \varphi_0\psi$$

où $\varphi_0$ est la fonction d'onde d'énergie $E_0$ au bas de la bande de conductibilité du métal.

Une substitution donne pour $\psi$ l'équation :

$$\Delta\psi + [2(E - E_0) + \frac{2}{\varphi_0}(\nabla\varphi_0)\nabla]\psi = 0.$$

(*) Sauf indication contraire, nous utiliserons les unités atomiques $|e| = \hbar = m = 1$.

On sait que $\frac{1}{\varphi_0}\nabla\varphi_0$ s'annule sur les bords de la cellule atomique et reste en général petit dans la majeure partie du volume (27). L'opérateur $\frac{2}{\varphi_0}(\nabla\varphi_0)\nabla$ joue donc le rôle d'un potentiel effectif $V(\underset{\sim}{r})$ faible dans la majeure partie du volume.

Cette deuxième façon d'introduire $V(\underset{\sim}{r})$ montre que les fonctions $\varphi$ du métal s'obtiennent en modulant les fonctions $\psi$ de l'approximation des électrons presque libres par la fonction $\varphi_0$ du bas de la bande de conductibilité.

De toute façon, le potentiel efficace $V(\underset{\sim}{r})$ n'a guère, jusqu'ici, été calculé directement. Ses premières composantes de Fourier $V_n$ sont simplement déduites des courbes de dispersion $E(\underset{\sim}{k})$ calculées par d'autres méthodes.

## B. — Énergie et fonction d'onde des électrons. Étude du modèle choisi

Les fonctions d'onde $\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})$ des électrons « presque libres » d'énergie E sont solutions de l'équation (*) :

$$\Delta\psi + 2[E - V(\underset{\sim}{r})]\psi(\underset{\sim}{r}) = 0. \qquad (I.2)$$

Les solutions de cette équation sont des fonctions de Bloch et peuvent se mettre sous la forme :

$$\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = u(\underset{\sim}{r})\mathbf{e}^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}} \qquad (I.3)$$

où $u(\underset{\sim}{r})$ est une fonction périodique ayant la périodicité du réseau ; elle peut être également développée en série de Fourier :

$$u(\underset{\sim}{r}) = A_0(1 + \sum_n A_n \mathbf{e}^{-i\underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r}}). \qquad (I.4)$$

Les valeurs des coefficients $A_n$ et de l'énergie E sont solutions du système :

$$\begin{cases} -k^2 + 2E - 2\sum_n A_n V_n = 0 \\ -A_n(\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2 + 2EA_n - 2V_n - 2\sum_n A_p V_{n-p} = 0 \end{cases} \qquad (I.5)$$

Pour résoudre ce système, il est nécessaire de faire un certain nombre d'approximations. Ces approximations dépendent de la valeur de $k$. Nous distinguerons trois cas selon que $\underset{\sim}{k}$ aboutit loin d'une limite de zone de Brillouin, sur une limite de zone ou au voisinage d'une limite de zone.

1) **$\underset{\sim}{k}$ aboutit loin d'une limite de zone.** — La résolution classique du système (11) consiste à négliger les termes de la forme $A_n V_n$ car, dans ce cas, tous les coefficients $A_n$ sont petits. On obtient dans ces conditions :

$$A_n = \frac{2V_n}{2E - (\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2} \qquad (I.6)$$

et :

$$E = \frac{1}{2}k^2$$

en négligeant les termes en $V_n^2$.

Au deuxième ordre en $V_n$, on obtient pour l'énergie :

$$2E = k^2 + \sum_n \frac{4|V_n|^2}{2E - (\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2}. \qquad (I.7)$$

La fonction d'onde des électrons presque libres, normalisée dans le volume $v$ du métal, s'écrit, en négligeant les termes en $V_n^2$ :

$$\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}}\left[\mathbf{e}^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}} - \sum_n \frac{2V_n \mathbf{e}^{i(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})\underset{\sim}{r}}}{k^2 - (\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2}\right]. \qquad (I.8)$$

2) **$\underset{\sim}{k}$ aboutit sur une limite de zone.** — Si $\underset{\sim}{n}$ est le vecteur correspondant à cette limite de zone : $|\underset{\sim}{k}| = |\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n}|$ (fig. 1).

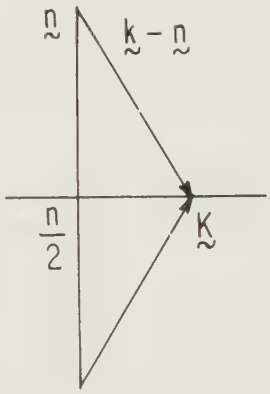



FIG. 1.

L'énergie E de l'électron de vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$ est :

$$E = \frac{k^2}{2} \pm |V_n|. \qquad (I.9)$$

La largeur de la bande interdite est $2V_n$.

(*) Nous prenons désormais comme zéro d'énergie, une énergie voisine de l'énergie $E_0$ du bas de la bande de conductibilité et pour laquelle $V_0 = 0$.

La fonction d'onde des électrons s'écrit, suivant la bande où ils se trouvent :

$$\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = \frac{1}{\sqrt{2v}}[\mathbf{e}^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}} \pm \mathbf{e}^{i(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})\underset{\sim}{r}}]. \qquad (I.10)$$

3) ***k* aboutit au voisinage d'une limite de zone.** — Les approximations faites au paragraphe 1) ne sont plus valables : tous les coefficients $A_n$ ne sont pas petits et on ne peut négliger tous les termes en $A_n V_n$.

Un coefficient A est d'autant plus grand que le vecteur $k$ aboutit plus près de la limite de zone correspondante. Dans le cas de la figure 2 : $A_n > A_{p1} > A_{p2}$.

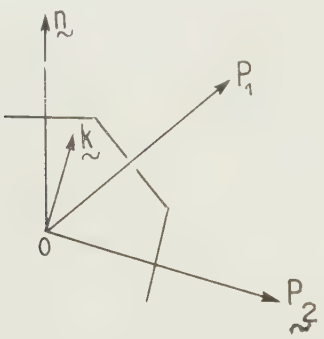



FIG. 2.

Selon la direction du vecteur $k$, il est possible de faire une classification des coefficients $A_n$. Pour chaque valeur de $k$ le système (I.5) peut être résolu de manière approchée en gardant un certain nombre de coefficients $A_n$.

4) **Étude du modèle choisi.** — Il est évident que plus le nombre d'inconnues $A_n$ conservées dans la résolution du système (I.5) est grand, plus les résultats obtenus se rapprochent de la réalité ; mais les expressions mathématiques deviennent alors très complexes et il est difficile de mettre en évidence les phénomènes physiques. Nous avons choisi un modèle simple mais qui, cependant, permet de rendre compte d'un grand nombre de propriétés physiques.

Nous avons résolu le système (I.5) en ne gardant qu'un seul coefficient $A_n$. Autrement dit, nous avons découpé l'espace réciproque en pyramides (chaque pyramide (fig. 3) ayant pour base une limite de zone de Brillouin) et pour un vecteur $k$ situé à l'intérieur d'une pyramide et nous n'avons tenu compte que de la limite de zone correspondante.

Dans ces conditions, si $k$ est à l'intérieur de la pyramide d'axe $n$, le système (I.5) se réduit au système suivant :

$$\begin{cases} 2E - k^2 - 2A_n V_n = 0 \\ 2E - (\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2 A_n - 2V_n = 0. \end{cases} \qquad (I.11)$$

L'énergie est déterminée par la relation :

$$[2E - k^2][2E - (\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2] = 4V_n^2 \qquad (I.12)$$

soit :

$$E = \frac{1}{4}\left[k^2 + (\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})^2 \mp \sqrt{(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})^2 - k^2)^2 + 16V_n^2}\right]. \qquad (I.13)$$

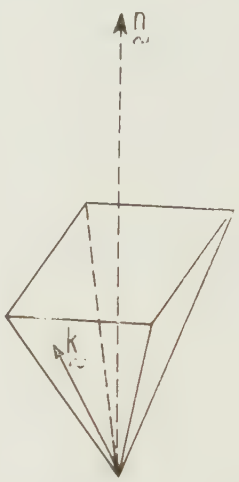



FIG. 3.

Le signe — correspond aux électrons de la première bande, le signe + aux électrons de la bande suivante.

La fonction d'onde d'un électron de vecteur d'onde $k$ est :

$$\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = C(\mathbf{e}^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}} + A_n \mathbf{e}^{i(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})\underset{\sim}{r}}), \qquad (I.14)$$

C est un coefficient de normalisation. En normalisant la fonction d'onde dans le volume $v$ du métal, on obtient :

$$C = \frac{1}{\sqrt{v}} \times \frac{1}{\sqrt{1 + A_n^2}}. \qquad (I.15)$$

Avec un cristal à un atome par maille, en prenant l'origine de la maille sur l'atome, $V_n = V_n^*$ et $A_n$ s'écrit :

$$A_n = \frac{2E - k^2}{2V_n} \qquad (I.16)$$

soit, pour les électrons de la première bande :

$$A_n = \frac{1}{4V_n}\left[(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})^2 - k^2 - \sqrt{[(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})^2 - k^2]^2 + 16V_n^2}\right]. \qquad (I.17)$$

### C. — Discussion

Le modèle 1) fait intervenir toutes les limites de zone mais n'est valable que pour les faibles valeurs de $k$ ; le modèle 3), qui suppose que l'une des limites de zone joue un rôle prépondérant, est valable pour les valeurs élevées de $k$.

En ce qui concerne l'énergie des électrons, l'expression (I.13) valable lorsque $k$ aboutit sur une limite ou au voisinage d'une limite de zone, donne, pour les petites valeurs de $k$, la valeur de l'énergie obtenue au paragraphe 1, au deuxième ordre en $V_n$. Par conséquent, au deuxième ordre en $V_n$, la formule (I.13) peut être adoptée pour toutes les valeurs de l'énergie. Pour faire l'étude des propriétés qui dépendent du spectre d'énergie, nous utiliserons donc la formule (I.13) pour tous les électrons.

Il n'en est pas de même pour la fonction d'onde et pour l'étude des propriétés liées à la répartition spatiale des électrons dans l'espace réel. En effet, pour les faibles valeurs de l'énergie, la fonction d'onde (I.8) qui dépend du premier ordre des coefficients $V_n$ et qui fait intervenir toutes les limites de zone est préférable à la fonction d'onde définie par l'expression (I.14). Pour les valeurs élevées de l'énergie, seule la formule (I.14) est applicable. Pour chaque métal, suivant la valeur des coefficients $V_n$ et l'énergie des électrons, une discussion s'imposera sur le choix de la fonction d'onde.

La méthode utilisée, qui consiste à découper la première zone de Brillouin en pyramides, est analogue à la méthode des « cônes » adoptée par Ziman (12). L'avantage de la méthode des « pyramides » est qu'il est possible de remplir exactement la zone de Brillouin avec des pyramides, ce qui est impossible avec des cônes.

## CHAPITRE II

## ÉTUDE DU SPECTRE D'ÉNERGIE ET DES PROPRIÉTÉS DE L'ESPACE DES MOMENTS

L'étude suivante est relative aux métaux alcalins ; après avoir donné les caractéristiques de ces métaux, nous étudierons les propriétés de l'espace des moments : courbe de dispersion, énergie et surface de Fermi, densité d'états, masse effective. Dans une dernière partie, nous comparerons les résultats obtenus par la méthode des électrons « presque libres » avec les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes.

### A. — Structure des métaux alcalins

Les métaux alcalins cristallisent dans le système cubique centré ; soit $a$ l'arête du cube. L'origine des coordonnées est prise sur un atome ; les vecteurs fondamentaux du réseau sont (fig. 4) :

$$\begin{aligned} \underset{\sim}{a_1} &= \frac{a}{2}(\underset{\sim}{i} + \underset{\sim}{j} + \underset{\sim}{k}), \\ \underset{\sim}{a_2} &= \frac{a}{2}(-\underset{\sim}{i} + \underset{\sim}{j} + \underset{\sim}{k}), \\ \underset{\sim}{a_3} &= \frac{a}{2}(-\underset{\sim}{i} - \underset{\sim}{j} + \underset{\sim}{k}). \end{aligned} \qquad \text{(II.1)}$$

Le réseau réciproque, cubique à faces centrées, a pour vecteurs fondamentaux $\underset{\sim}{b_1}$, $\underset{\sim}{b_2}$, $\underset{\sim}{b_3}$ définis par la relation :

$$\underset{\sim}{b_1} = 2\pi \frac{\underset{\sim}{a_2} \wedge \underset{\sim}{a_3}}{\underset{\sim}{a_1} \cdot \underset{\sim}{a_2} \wedge \underset{\sim}{a_3}}. \qquad \text{(II.2)}$$

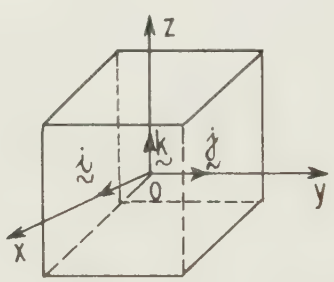



FIG. 4.

Les 12 vecteurs $\underset{\sim}{n}$ les plus courts du réseau réciproque sont les vecteurs :

$$\frac{2\pi}{a}(\pm \underset{\sim}{i} \pm \underset{\sim}{j}), \quad \frac{2\pi}{a}(\pm \underset{\sim}{j} \pm \underset{\sim}{k}), \quad \frac{2\pi}{a}(\pm \underset{\sim}{i} \pm \underset{\sim}{k}) \qquad \text{(II.3)}$$

leur longueur est :

$$n = \frac{2\pi}{a}\sqrt{2}.$$

La première zone de Brillouin délimitée par les plans médiateurs de ces 12 vecteurs $\underset{\sim}{n}$ est un dodécaèdre (fig. 5).

Nous décomposerons ce dodécaèdre en 12 pyramides égales dont les caractéristiques géométriques sont les suivantes (fig. 6) :

Hauteur : $\qquad OI = \frac{n}{2}$.

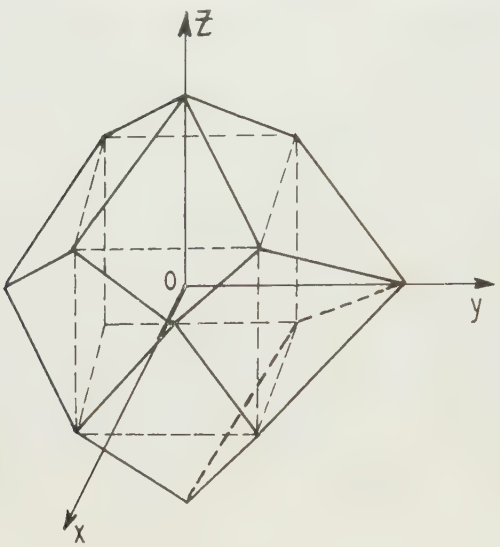



FIG. 5.

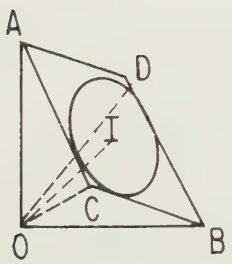



FIG. 6.

La base de chaque pyramide est un losange dont les diagonales AB et CD ont respectivement pour longueurs $n$ et $\frac{2\pi}{a}$.

Nous aurons à considérer le cône d'axe OI inscrit à l'intérieur de la pyramide : ce cône a pour base dans le plan ABCD un cercle de rayon :

$$R = \frac{\pi}{a} \cdot \sqrt{\frac{2}{3}}.$$

Nous ferons également intervenir les angles $\alpha_2$, $\alpha_3$, $\alpha_4$ ($\alpha_3 = \widehat{IOC}$, $\alpha_4 = \widehat{IOA}$, $\alpha_2 = \frac{1}{2}$ angle au sommet du cône), ils sont définis ainsi :

$$\alpha_2 = 30^0, \qquad \operatorname{tg} \alpha_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}, \qquad \alpha_4 = 45^0.$$

Le tableau I indique les valeurs des paramètres $a$, $V_n$ et $n$ utilisées.

TABLEAU I

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| $a$ | 6,52 | 8,10 | 10 | 10,80 | 11,43 |
| $n$ | 1,36 | 1,10 | 0,89 | 0,87 | 0,77 |
| $V_n$ | $56{,}2.10^{-3}$ | $5.10^{-3}$ | $-9{,}18.10^{-3}$ | $-16.10^{-3}$ | $-24.10^{-3}$ |

Étant donné les caractéristiques géométriques du système, les 12 coefficients $V_n$ relatifs aux 12 pyramides sont égaux. Leurs valeurs, liées directement à la largeur de la bande interdite, ont été calculées par Cohen et Heine (8), puis, plus récemment, par Ham (13). Les valeurs adoptées dans le tableau I sont celles calculées par Ham et Segall mais il faut noter que certains auteurs, Callaway (3) notamment, ont obtenu pour les coefficients $V_n$ des résultats assez différents.

Le signe de $V_n$ est lié au caractère $s$ ou $p$ des électrons du haut de la première bande. Dans le lithium et le sodium ($V_n > 0$) ces électrons ont un caractère $p$ ; dans le potassium, le rubidium et le cæsium, ils ont un caractère $s$.

## B. — Courbes de dispersion : $E(\underset{\sim}{k})$

Pour les électrons de la première bande, l'énergie est liée au vecteur d'onde $\underset{\sim}{k}$ par la relation (I.13) :

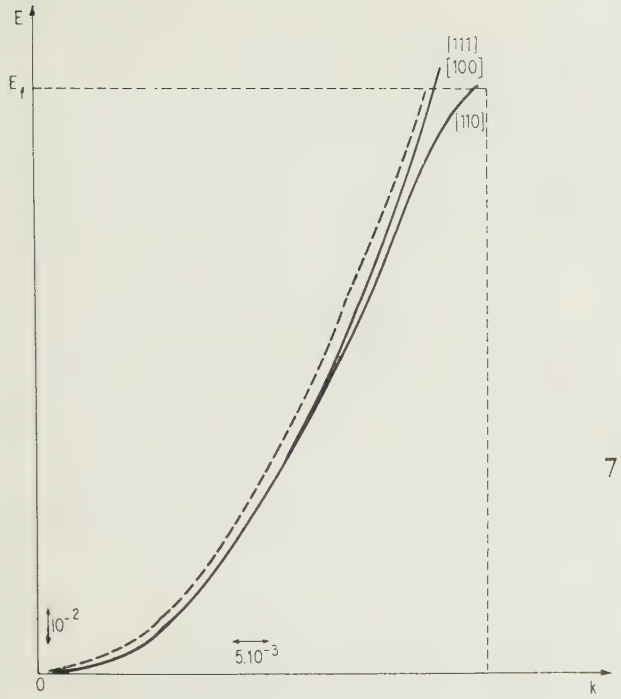
$$4E = k^2 + (\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2 - \sqrt{[(\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2 - k^2]^2 + 16V_n^2}.$$

Contrairement à l'hypothèse des électrons libres, la variation de E en fonction de $\underset{\sim}{k}$ n'est pas isotrope et la courbe de dispersion dépend de l'orientation du vecteur $\underset{\sim}{k}$.

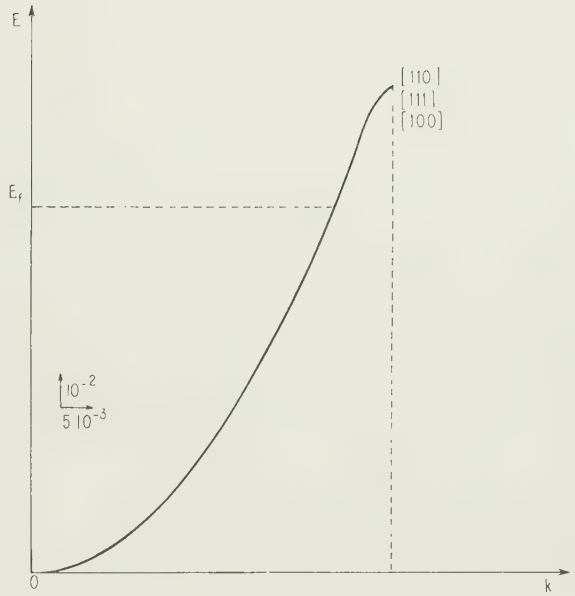
En particulier, pour $\underset{\sim}{k}$ ayant la direction 1 1 0, c'est-à-dire la direction d'un vecteur $\underset{\sim}{n}$, la relation (I.13) devient :

$$k_1 \quad \frac{n}{2} = \sqrt{\frac{n^2}{4} + 8E} \quad \sqrt{2En^2 - 4V_n^2}. \qquad \text{(II.4)}$$

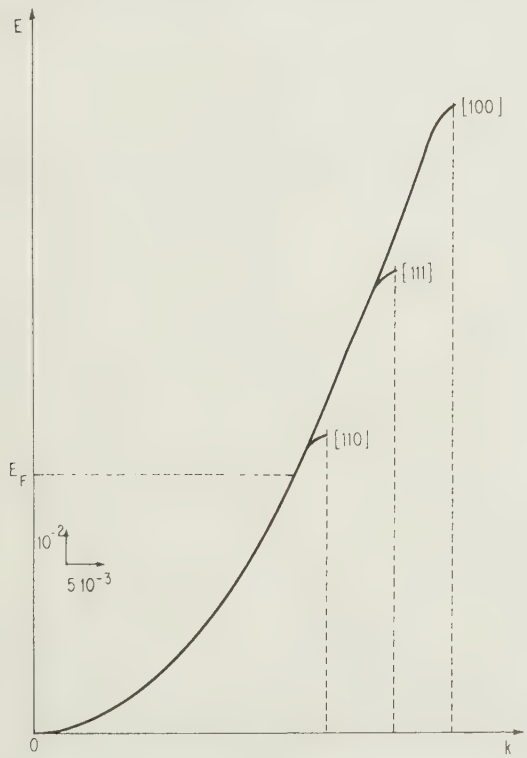
Sur les graphiques 7, 8, 9, 10 et 11, nous avons, pour chacun des métaux alcalins, tracé les courbes de dispersion pour des vecteurs $\underset{\sim}{k}$ de direction [1 1 0], [1 1 1] et [1 0 0] ; nous avons également tracé la parabole des électrons libres. Les valeurs numériques utilisées ont été calculées à partir de la relation (I.13), quelques-unes sont indiquées dans le tableau II. Les valeurs de $k_1$ correspondent à la direction [1 1 0], celles de $k_3$ et de $k_4$ aux directions [1 1 1] et [1 0 0].



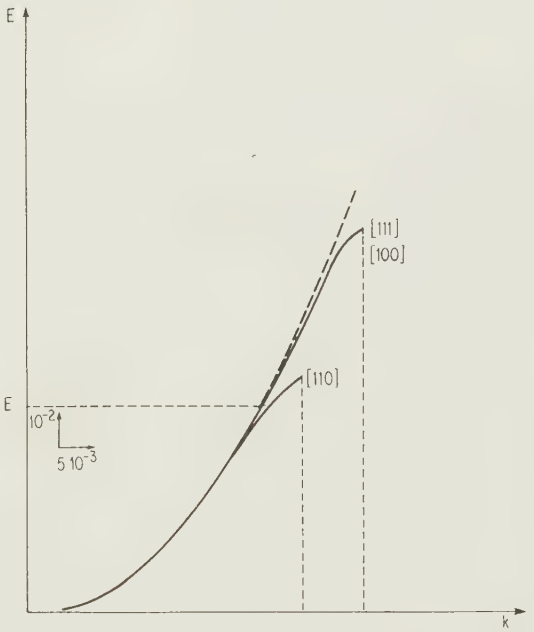

7



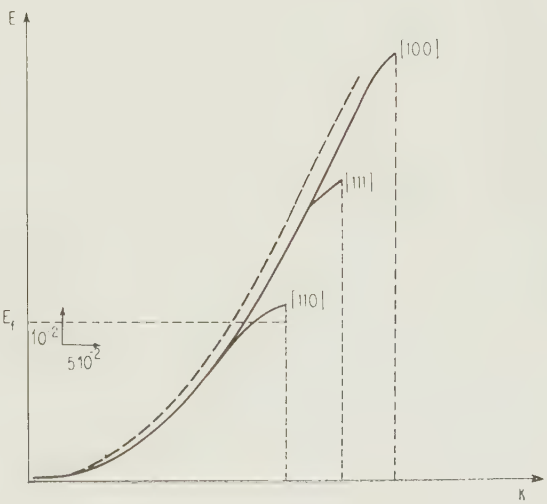

8




9




10




11

FIG. 7. — *Lithium : Courbes de dispersion* (en pointillé, la parabole des électrons libres).

FIG. 8. — *Sodium : Courbes de dispersion* (les courbes de dispersion sont confondues avec la parabole des électrons libres).

FIG. 9. — *Potassium : Courbes de dispersion.*

FIG. 10. — *Rubidium : Courbes de dispersion.*

FIG. 11. — *Cæsium ; Courbes de dispersion,*

TABLEAU II

| $E.10^2$ | $k_0$ | $k_1$ | $k_3$ | $k_4$ | $k_1$ | $k_3$ | $k_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Lithium | | | Sodium | | |
| 17,5 | 0,59 | 0,6671 | 0,6077 | 0,6060 | | | |
| 16 | 0,5656 | 0,6069 | 0,5833 | 0,5795 | | | |
| 15 | 0,5477 | 0,5843 | 0,5658 | 0,5621 | | | |
| 14 | 0,5099 | 0,5611 | 0,5468 | 0,5437 | | | |
| 12 | 0,4898 | 0,5163 | 0,5068 | 0,5040 | | | |
| 11,76 | | | | | 0,4873 | 0,4852 | 0,4852 |
| 10 | 0,4472 | 0,4703 | 0,4637 | 0,4614 | 0,4477 | 0,4474 | 0,4474 |
| 8 | 0,4000 | 0,4212 | 0,4164 | 0,4145 | 0,4004 | 0,4002 | 0,4002 |
| 6 | 0,3464 | 0,3667 | 0,3632 | 0,3616 | 0,3467 | 0,3466 | 0,3466 |
| 4 | 0,2825 | 0,3035 | 0,3009 | 0,2997 | 0,2831 | 0,2831 | 0,2831 |
| 2 | 0,2000 | 0,2237 | 0,2218 | 0,2208 | 0,2003 | 0,2003 | 0,2003 |
| 1 | 0,1414 | 0,1703 | 0,1688 | 0,1678 | 0,1418 | 0,1418 | 0,1418 |
| | | Potassium | | | Rubidium | | |
| 7,94 | 0,3948 | 0,3995 | 0,3965 | 0,3961 | | | |
| 7 | 0,3741 | 0,3782 | 0,3756 | 0,3753 | | | |
| 6,45 | 0,3648 | | | | 0,3846 | 0,3717 | 0,3701 |
| 6 | 0,3464 | 0,3486 | 0,3477 | 0,3475 | 0,3603 | 0,3530 | 0,3516 |
| 5 | 0,3162 | 0,3178 | 0,3173 | 0,3171 | 0,3264 | 0,3224 | 0,3213 |
| 4 | 0,2825 | 0,2841 | 0,2838 | 0,2837 | 0,2912 | 0,2888 | 0,2879 |
| 3 | 0,2448 | 0,2460 | 0,2458 | 0,2458 | 0,2524 | 0,2508 | 0,2501 |
| 2 | 0,2000 | 0,2011 | 0,2009 | 0,2061 | 0,2072 | | 0,2056 |
| 1 | 0,1414 | 0,1428 | 0,1426 | 0,1426 | 0,1494 | 0,1486 | 0,1483 |
| | | Cæsium | | | | | |
| 5 | 0,3162 | 0,3646 | 0,3332 | 0,3304 | | | |
| 4 | 0,2825 | 0,3111 | 0,2996 | 0,2968 | | | |
| 3 | 0,2448 | 0,2675 | 0,2612 | 0,2590 | | | |
| 2 | 0,2000 | 0,2203 | 0,2165 | 0,2149 | | | |
| 1 | 0,1414 | 0,1626 | 0,1616 | 0,1612 | | | |

Les valeurs $k_0$ correspondent à l'hypothèse des électrons libres.

Sur ces courbes on peut observer que le lithium et le cæsium présentent des déviations notables par rapport aux électrons libres tandis que le sodium et le potassium ne présentent que des déviations très faibles. D'autre part, pour les faibles énergies les valeurs de $k$, relatives aux trois directions considérées, sont peu différentes ; les surfaces d'énergie constante sont alors à peu près sphériques. Pour les énergies plus élevées, les valeurs de $k$ sont sensiblement égales pour les directions [1 1 1] et [1 0 0] mais diffèrent de plus en plus de celle correspondant à la direction [1 1 0] ; c'est donc dans la direction des vecteurs $n$ que l'on observe les déformations les plus importantes des surfaces d'énergie constante.

## C. — Densité d'états

Soit $g(E)$ la densité d'états par unité de volume et unité d'énergie :

$$g(E) = \frac{1}{8\pi^3} \int \frac{dS_k}{|\nabla_k E|} \qquad (II.5)$$

Pour faire le calcul de $g(E)$, nous distinguons, pour chaque pyramide, la partie de la surface d'énergie constante comprise à l'intérieur du cône inscrit dans la pyramide (fig. 6) et celle située entre le cône et la pyramide.

La surface d'onde est de révolution autour de l'axe $n$ et, compte tenu des 12 pyramides, on obtient pour la partie de la surface d'onde située à l'intérieur du cône :

$$g_1(E) = \frac{12}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} d\theta \int_{z_2}^{z_1} dz, \qquad (II.6)$$

$\theta$ et $z$ sont les coordonnées cylindriques d'un point M de la surface d'onde ; l'axe $z$ étant confondu avec $n$ (fig. 12).

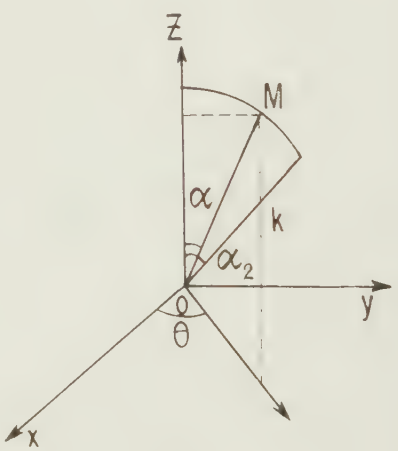



FIG. 12.

Les limites d'intégration sont $z_1 = k_1$ et $z_2 = k_2 \cos \alpha_2$.

Pour le calcul relatif à la partie de la surface d'onde comprise entre le cône et la pyramide nous supposons que cette surface est sphérique. Cette approximation entraîne une erreur très minime, nous avons vu en effet que pour les directions [1 1 1] et [1 0 0] les courbes de dispersion sont pratiquement confondues, donc entre ces directions, la surface d'onde est très peu différente d'une sphère ; d'autre part, cette portion de surface est petite par rapport à celle envisagée dans le calcul de $g_1(E)$.

On obtient, les angles $\varphi$ et $\varphi'$ étant représentés sur la figure 13 :

$$g_2(E) = \frac{24}{8\pi^3}\left[\int_{z_3}^{z_2}\left(\varphi - \text{Arc.cos}\frac{z\,\text{tg}\,\alpha_2}{\sqrt{k^2 - z^2}}\right)dz + \int_{z_4}^{z_2}\left(\varphi' - \text{Arc.cos}\frac{z\,\text{tg}\,\alpha_2}{\sqrt{k^2 - z^2}}\right)dz\right] \qquad (II.7)$$

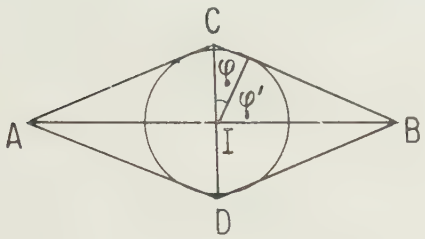



FIG. 13.

soit :

$$g_2(E) = \frac{3}{\pi^2}k_2\cos\alpha_2 - \frac{k_3}{\pi^2} - \frac{3k_4}{2\pi^2}. \qquad (II.8)$$

La densité d'états $g(E)$ par unité de volume et unité d'énergie est finalement :

$$g(E) = \frac{1}{\pi^2}(3k_1 - k_3 - 3/2k_4). \qquad (II.9)$$

Avec l'origine choisie pour les énergies, les électrons du bas de la bande de conductibilité qui ont un vecteur d'onde nul, ont une énergie $E_m < 0$ pour laquelle $g(E) = 0$. Les valeurs de $E_m$ sont très faibles : $3{,}4.10^{-3}$ pour Li ; $0{,}4.10^{-4}$ pour Na ; $2.10^{-4}$ pour K ; $6{,}8.10^{-4}$ pour Rb et $1{,}9.10^{-3}$, pour Cs.

Les figures 14, 15, 16, 17 et 18 représentent les variations de $g(E)$ en fonction de E pour les différents alcalins ; sur chaque graphique la courbe $g_0(E)$ correspondant aux électrons libres a été tracée. On observe que pour chaque valeur de E le rapport $g(E)/g_0(E)$ est supérieur à 1, ce qui entraîne pour tous les métaux alcalins une énergie de Fermi inférieure à celle calculée dans le cas des électrons libres.

### D. — Énergie et surface de Fermi

$g(E)$ étant la densité d'états par unité de volume et unité d'énergie, le nombre d'états compris entre l'énergie minimum $E_m$ et l'énergie de Fermi $E_F$ est :

$$N(E) = \int_{E_m}^{E_F} g(E)dE, \qquad (II.10)$$

$k$ et E sont reliés par la relation (I.13) et l'on peut écrire :

$$\int_{E_m}^{E_F} k dE = \frac{1}{2}\int_0^{k_F} \frac{(n^3\cos\alpha - 2kn^2\cos^2\alpha)k + \sqrt{(n^2 - 2kn\cos\alpha)^2 + 16V_n^2}(2k - n\cos\alpha)k}{\sqrt{(n^2 - 2kn\cos\alpha)^2 + 16V_n^2}}\,dk$$

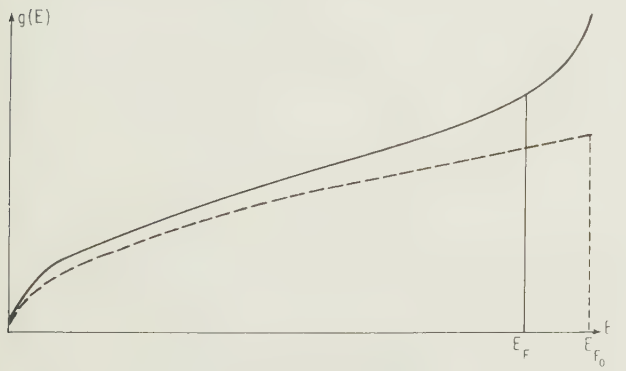



FIG. 14.

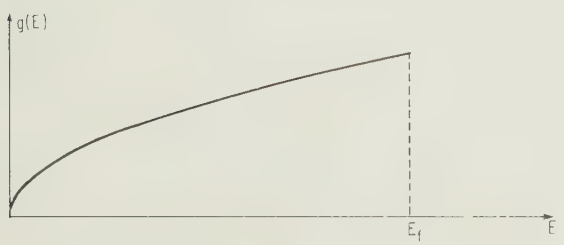



FIG. 15.

FIG. 16.

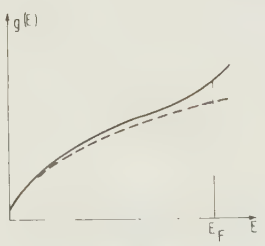



FIG. 17.

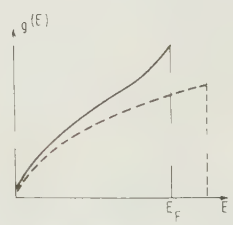



FIG. 18.

FIG. 14. — *Lithium : Courbe de densité d'états* $g(E)$ (en pointillé, la parabole des électrons libres).

FIG. 15. — *Sodium : Courbe de densité d'états.*

FIG. 16. — *Potassium : Courbe de densité d'états.*

FIG. 17. — *Rubidium : Courbe de densité d'états.*

FIG. 18. — *Cæsium : Courbe de densité d'états.*

en posant :

$$h(k) = \int_{E_m}^{E_F} k dE = \frac{k_F^3}{3} - \frac{k_F^2 n \cos\alpha}{4} - \frac{1}{16}\left(2k_F + \frac{n}{\cos\alpha}\right)\sqrt{(n^2 - 2k_F n\cos\alpha)^2 + 16V_n^2} + \frac{n}{16\cos\alpha}\sqrt{n^4 + 16V_n^2} + \frac{V_n^2}{n\cos\alpha} \operatorname{Log} \frac{n^2 - 2k_F n\cos\alpha - \sqrt{n^2 - 2k_F n\cos\alpha)^2 + 16V_n^2}}{n^2 - \sqrt{n^4 + 16V_n^2}} \qquad \text{II.11}$$

on obtient :

$$N(E) = \frac{1}{\pi^2}\left[3h(k_1) - h(k_3) - \frac{3}{2} h k_4\right] . \qquad \text{II.12}$$

N(E) peut s'exprimer en fonction de l'énergie $E_F$, mais l'expression n'est pas simple et ne présente pas d'intérêt.

N(E) contient une petite contribution de densité d'états correspondant à des énergies négatives, les valeurs de $E_m$ étant très faibles et $g(E)$ étant une fonction croissante de E, cette contribution est très petite.

On peut, à partir des données de N(E) et des diverses valeurs de $k_1$, $k_3$ et $k_4$ en fonction de E, déterminer par interpolation une valeur de $E_F$.

Le tableau III indique la valeur de N(E) utilisée, la valeur de l'énergie $E_f$ calculée d'après la formule (II.12), ainsi que la densité d'états $g(E_F)$ au niveau de Fermi dans l'approximation des électrons presque libres. $g_0(E_{0F})$ et $E_{0F}$ représentent la densité d'états et l'énergie de Fermi dans le cas des électrons libres.

TABLEAU III

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| N(E) | $0{,}0339/\pi^2$ | $0{,}0190/\pi^2$ | $0{,}01025/\pi^2$ | $0{,}00809/\pi^2$ | $0{,}00654/\pi^2$ |
| $E_F$ | 0,155 | 0,117 | 0,077 | 0,061 | 0,047 |
| $g(E_F)$ | $0{,}350/\pi^2$ | $0{,}244/\pi^2$ | $0{,}210\ \pi^2$ | $0{,}203\ \pi^2$ | $0{,}220\ \pi^2$ |
| $E_{0F}$ | 0,175 | 0,117 | 0,078 | 0,067 | 0,058 |
| $g_0(E_{0F})$ | $0{,}290/\pi^2$ | $0{,}244/\pi^2$ | $0{,}197\ \pi^2$ | $0{,}181\ \pi^2$ | $0{,}166\ \pi^2$ |

Ces résultats montrent que le lithium et le cæsium ont une énergie de Fermi différente de celle calculée dans le cas des électrons libres ; leur surface de Fermi présente des déviations importantes par rapport à une sphère. Par contre, nous ne trouvons pas de variation appréciable pour le sodium.

Sur la figure 19, nous avons tracé la section par le plan [1 1 0] de la surface de Fermi du cæsium pour lequel l'anisotropie est la plus grande. Les surfaces de Fermi du lithium et du rubidium ont une forme analogue ; celles du sodium et du potassium peuvent être considérées comme sphériques dans cette approximation.

Les valeurs de la masse $m^*$, définie par la relation :

$$E_F = \frac{k_F^2}{2m^*} ,$$

sont données dans le tableau IV.

TABLEAU IV

| Directions | Li | Rb | Cs |
|---|---|---|---|
| [1 1 0] | 1,15 | 1,08 | 1,27 |
| [1 1 1] | 1,07 | 1,04 | 1,12 |
| [1 0 0] | 1,06 | 1,03 | 1,09 |

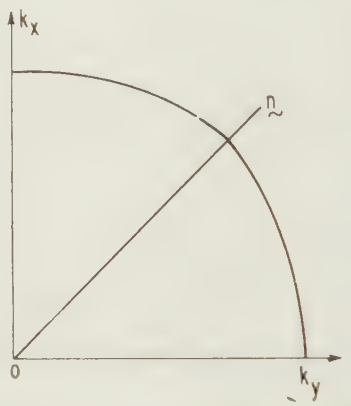



FIG. 19. — *Surface de Fermi du cæsium.*

## E. — Étude de la masse effective

La masse effective des électrons de conductibilité varie avec la valeur et l'orientation de $k$. La masse effective $m^*$ d'un électron est définie par le tenseur :

$$\frac{1}{m^*_{ij}} = \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_j} . \qquad \text{(II.13)}$$

Les électrons de vecteur d'onde $k$ parallèle à l'un des vecteurs $n$ ont pour masse effective $m^*$ telle que :

$$\frac{1}{m^*} = 1 - \frac{16V_n^2 n^2}{[(n^2 - 2kn)^2 + 16V_n^2]^{3/2}} . \qquad \text{(II.14)}$$

Cette formule est valable, en particulier, pour les électrons dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi ; pour ceux-ci, on obtient une masse effective négative.

Pour le calcul de la masse effective des électrons de vecteur d'onde $k$ nul, la formule précédente qui ne fait intervenir qu'une seule limite de zone ne convient pas. Pour déterminer cette masse, nous utiliserons l'expression (I.7) de l'énergie, soit :

$$2E = k^2 + \sum_n \frac{4\,|\,V_n\,|^2}{2E - (\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2}.$$

La valeur de $\frac{1}{m^*}$ pour $k = 0$ est alors :

$$\frac{1}{m^*} = 1 - \frac{64\,V_n^2}{n^4}. \qquad (II.15)$$

Les valeurs numériques de $m$ sont les suivantes :

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| $m$ | 1,060 | 1,001 | 1,009 | 1,034 | 1,100 |

L'approximation des électrons presque libres conduit toujours à une masse effective *supérieure* à 1 pour $k = 0$. Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux des calculs de Brooks (7) ; celui-ci, par une méthode fondée sur une approximation différente, obtient une masse effective inférieure à 1 pour tous les métaux alcalins sauf le lithium.

## F. — Discussion

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats obtenus dans les paragraphes précédents avec les valeurs déduites des mesures expérimentales et avec les résultats obtenus par d'autres méthodes. Nous examinerons successivement la valeur du rapport $g(E_F)/g_0(E_{0F})$, la largeur de la bande de conduction, puis les distorsions relatives des surfaces de Fermi.

1) **Étude du rapport** $\frac{g(E_F)}{g_0(E_{0F})}$. — Par des mesures de chaleurs spécifiques à basse température, il est possible de déterminer la chaleur spécifique $\gamma T$ d'un métal :

$$\gamma T = \frac{2\pi^2}{3} \cdot g(E_F) k^2, \qquad (II.16)$$

$k$ est la constante de Boltzman.

La mesure de $\gamma$ permet donc d'atteindre expérimentalement la valeur de $g(E_F)$. Des mesures de $\gamma$ ont été faites récemment par Martin (14) pour le lithium et le sodium et par Lien et Phillips (15) pour le rubidium, le potassium et le cæsium.

Le tableau V indique les valeurs du rapport $g(E_F)/g_0(E_{0F})$ déduites de ces mesures expérimentales, celles obtenues par Ham (4) par une méthode de « quantum defect » et celles calculées dans l'approximation des électrons presque libres.

TABLEAU V

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| Valeurs expérimentales | 2,27 | 1,27 | 1,29 | 1,37 | 1,69 |
| Ham | 1,64 | 1,00 | 1,07 | 1,18 | 1,75 |
| Valeurs obtenues ici | 1,20 | 1,00 | 1,07 | 1,13 | 1,35 |

Pour le lithium et le sodium, les mesures expérimentales ont été faites à 4° K ; or, à basse température, le lithium et le sodium ont tendance à cristalliser dans le système hexagonal et, lors de l'expérience, les corps avaient en partie subi une transformation de la phase B. C. C. à la phase H. C. P. Martin a estimé que pour la phase B. C. C. le rapport $g(E_F)/g_0(E_{0F})$ devait être de l'ordre de 2 pour le lithium tandis que pour le sodium, il pouvait atteindre 1,4.

Si nous comparons les diverses valeurs du tableau V, nous observons, en accord avec l'expérience, que les valeurs obtenues pour le sodium et le potassium sont les plus faibles ; nous trouvons, comme Ham que, contrairement à l'expérience, la valeur obtenue pour le cæsium est plus importante que celle du lithium.

Toutes les valeurs calculées dans l'approximation des électrons presque libres sont nettement plus faibles que les valeurs expérimentales. Dans ce calcul nous avons supposé les électrons indépendants, nous n'avons pas tenu compte des phénomènes de corrélation et d'interaction électron-phonons. Selon Dubois (16), Fletcher et Larson (17), Quinn et Ferrell (18) ces effets doivent augmenter considérablement la densité d'états (cette augmentation pouvant être de l'ordre de 30 p. 100 à 50 p. 100 pour les métaux alcalins), mais aucun résultat précis n'a encore été obtenu.

Compte tenu de ces corrections, nos résultats quoique faibles semblent être d'un ordre de grandeur convenable.

2) **Largeur de la bande de conduction.** — Les seules mesures expérimentales permettant de déterminer la largeur de la bande de conduction sont obtenues par l'étude des spectres de rayons X mous. Ces mesures ont été faites par Skinner (19), puis plus récemment par Crisp et William (20). Les valeurs expéri-

mentales déterminées ainsi sont trop grandes par suite de l'effet Auger et nécessitent une correction assez peu précise.

Dans le tableau VI, nous indiquons, en électrons-volts, les valeurs expérimentales obtenues par Skinner, Crisp et William ainsi que les valeurs calculées par Ham par une méthode de quantum defect, par Callaway, à partir d'ondes planes orthogonalisées et celles que nous avons obtenues.

TABLEAU VI

| | Li | Na | K |
|---|---|---|---|
| Skinner | 3,57 | 3,07 | 3,09 |
| Crips et William | 4,2 (avant correction) | | |
| | 3,0 | 3,05 | 1,62 |
| Ham | 3,5 | 3,3 | 2,3 |
| Callaway | 3,39 | | |
| Nous | 4,2 | 3,2 | 2,09 |

La comparaison des résultats du tableau VI montre que les valeurs obtenues pour le sodium et le potassium sont en assez bon accord avec les autres résultats mais que la valeur calculée pour le lithium est nettement plus grande. Ceci peut s'expliquer en partie en considérant les approximations faites pour résoudre le système (I.5). En effet, nous n'avons tenu compte dans cette résolution que d'une seule limite de zone, or le calcul montre que si l'on fait intervenir plusieurs limites de zone, $k$ augmente pour une valeur donnée de E ; il s'ensuit une augmentation de $g(E)$ et par conséquent une diminution de l'énergie de Fermi.

La méthode des électrons presque libres, utilisée en ne faisant intervenir qu'une seule limite de zone, conduit donc à des valeurs par excès de l'énergie de Fermi mais qui restent toutefois d'un ordre de grandeur convenable.

3) **Anisotropie des surfaces de Fermi.** — Aucune mesure expérimentale directe ne permet pas de déterminer l'anisotropie des surfaces de Fermi des métaux alcalins ; nous comparons donc nos résultats aux résultats théoriques obtenus par d'autres auteurs.

Nous caractérisons l'anisotropie de la surface de Fermi par le rapport $\frac{k_{1F}}{k_{4F}}$, rapport des longueurs des vecteurs $\underset{\sim}{k}$ de direction [1 1 0] et [1 0 0] aboutissant sur la surface de Fermi.

Le tableau VII indique les résultats obtenus.

TABLEAU VII

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| Ham | 1,040 | 1 | 1,01 | 1,038 | 1,14 |
| | 1,024 (*a*) | | 1,1 (*c*) | | |
| | 1,004 (*b*) | | | | |
| Nous | 1,040 | 1 | 1,009 | 1,024 | 1,07 |

(*a*) Parmenter (1952) ; (*b*) Kohn et Rostoker (1954) ; (*c*) Callaway (1956).

Dans l'ensemble, à part le cæsium pour lequel nous trouvons une anisotropie plus faible, les valeurs calculées sont en accord avec celles de Ham.

L'étude précédente montre que les grandeurs caractéristiques de l'espace des moments, obtenues par la méthode des électrons presque libres, sont d'un bon ordre de grandeur ; il semble donc possible de traiter par cette approximation les électrons de conductibilité des métaux alcalins, et en utilisant le *seul coefficient de Fourier* $V_n$ qui correspond aux limites de la première zone de Brillouin. C'est ce que confirme l'étude suivante de la répartition spatiale des électrons.

## CHAPITRE III

## ÉTUDE DE LA RÉPARTITION SPATIALE DES ÉLECTRONS

Dans ce chapitre, nous étudierons la répartition des électrons dans l'espace réel. Après avoir discuté pour chaque métal le choix de la fonction d'onde, nous calculerons la densité électronique en tout point de l'espace et nous en déduirons une mesure du coefficient de Knight. Nous terminerons en faisant une étude des gradients de champ électrique produits par les variations de densité électronique, ce qui nous permettra de relier les gradients de champ électrique aux déformations des cristaux.

### A. — Choix de la fonction d'onde

Nous avons vu au paragraphe I.C que, dans l'approximation des électrons presque libres, nous avions le choix entre deux fonctions d'onde.

La fonction d'onde obtenue en supposant tous les coefficients $A_n$ petits s'écrit :

$$\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = \frac{1}{\sqrt{\varrho}}\left[\mathbf{e}^{i\,\underset{\sim}{k}\,\underset{\sim}{r}} - \sum_{n} \frac{2V_n \mathbf{e}^{i(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})\underset{\sim}{r}}}{k^2 - (\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})^2}\right]. \quad \text{(III.1)}$$

Cette expression est valable tant que la surface d'énergie constante peut être assimilée à une sphère ; pour tous les métaux alcalins cette forme de la fonction d'onde doit être adoptée pour tous les électrons du bas de la bande de conduction. L'examen des courbes de dispersion et de densité d'états (fig. 8 et 15) montre que la formule (III.1) peut être utilisée dans le cas du sodium pour tous les électrons de valence et dans le cas du potassium (fig. 9 et 16) pour tous les électrons dont l'énergie est inférieure à l'énergie de Fermi.

La deuxième expression de la fonction d'onde est :

$$\psi_k(\underset{\sim}{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} \frac{1}{\sqrt{1 + A_n^2}} [e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}} + A_n e^{i(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})\underset{\sim}{r}}]. \quad \text{(III.2)}$$

Cette expression représente la fonction d'onde des électrons du haut de la bande de conduction. Les résultats du chapitre précédent et l'examen des figures 7, 10, 11, 14, 17 et 18 montrent que, pour le rubidium, le cæsium et le lithium, la fonction d'onde à adopter pour les électrons presque libres dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi est la fonction (III.2).

Dans le métal, nous prenons comme fonction d'onde $\varphi_k(\underset{\sim}{r})$ d'un électron de conduction la fonction d'onde $\psi_k(\underset{\sim}{r})$ des électrons presque libres modulée par celle $\varphi_0(\underset{\sim}{r})$ du bas de la bande de conductibilité. Cette approximation a été justifiée au chapitre Ier (A).

La fonction d'onde $\varphi_k(\underset{\sim}{r})$ d'un électron de conduction d'un métal alcalin est donc :

$$\varphi_k(\underset{\sim}{r}) = \varphi_0(\underset{\sim}{r})\psi_k(\underset{\sim}{r}). \quad \text{(III.3)}$$

Dans le cas du sodium et du potassium $\psi_k(\underset{\sim}{r})$ est représentée par la fonction (III.1) pour tous les électrons. Dans le cas du lithium, du cæsium et du rubidium $\psi_k(\underset{\sim}{r})$ est représentée par la fonction (III.1) pour les électrons du bas de la bande et par la fonction (III.2) pour les électrons du haut de la bande (y compris ceux dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi).

La normalisation de $\varphi_k(\underset{\sim}{r})$ dans le volume $v$ du métal implique la normalisation de $\varphi_0(\underset{\sim}{r})$ dans l'unité de volume.

## B. — Répartition spatiale des électrons

Dans l'hypothèse des électrons libres la répartition électronique est *uniforme* dans l'espace ; le faible potentiel $V(\underset{\sim}{r})$ auquel sont soumis les électrons modifie légèrement cette répartition. Nous distinguerons le cas du sodium et du potassium de celui des autres métaux alcalins.

1) **Étude du sodium et du potassium.** — La surface de Fermi de ces métaux est pratiquement sphérique.

La variation de densité électronique pour les électrons d'énergie E est, par unité d'énergie, compte tenu de la double dégénérescence de spins :

$$\Delta\rho_E(\underset{\sim}{r}) = \frac{2g(E)}{4\pi} v \int \varphi_k(\underset{\sim}{r})\varphi_k^*(\underset{\sim}{r}) d\Omega - \frac{2g_0(E)}{4\pi} v \int \varphi_k^0(\underset{\sim}{r})\varphi_k^{*0}(\underset{\sim}{r}) d\Omega \quad \text{(III.4)}$$

$\varphi_k^0(\underset{\sim}{r})$ est la fonction d'onde des électrons dans l'hypothèse des électrons libres,

$$\varphi_k^0(\underset{\sim}{r}) = e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}} \varphi_0(\underset{\sim}{r}),$$

$g_0(E)$, densité d'états dans l'hypothèse des électrons libres, vaut : $\frac{k}{2\pi^2}$. En posant :

$$\varphi_k(\underset{\sim}{r})\varphi_k^*(\underset{\sim}{r}) = \varphi_k^0(\underset{\sim}{r})\varphi_k^{*0}(\underset{\sim}{r}) + \delta(\varphi_k(\underset{\sim}{r})\varphi_k^*(\underset{\sim}{r})) \quad \text{(III.5)}$$

et :

$$g(E) = g_0(E) + \delta g(E). \quad \text{(III.6)}$$

$\Delta\rho_E(\underset{\sim}{r})$ s'écrit :

$$\Delta\rho_E(\underset{\sim}{r}) = \frac{2g_0(E)}{4\pi} v \int \delta[\varphi_k(\underset{\sim}{r})\varphi_k^*(\underset{\sim}{r})] d\Omega + \frac{2\delta g(E)}{4\pi} v \int \varphi_k^0(\underset{\sim}{r})\varphi_k^{0*}(\underset{\sim}{r}) d\Omega. \quad \text{(III.7)}$$

En négligeant les termes en $V_n^2$ :

$$\delta(\varphi_k(\underset{\sim}{r})\varphi_k^*(\underset{\sim}{r})) = \sum_n \frac{4V_n \cos \underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r}}{2E - (\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2} |\varphi_0(\underset{\sim}{r})|^2 \quad \text{(III.8)}$$

et :

$$\delta g(E) = 0.$$

On obtient :

$$\Delta\rho_E(\underset{\sim}{r}) = -\sum_n |\varphi_0(\underset{\sim}{r})|^2 \frac{1}{\pi^2} \frac{V_n}{n} \operatorname{Log} \frac{n+2k}{n-2k} \cos \underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r} \quad \text{(III.9)}$$

où $|\varphi_0(\underset{\sim}{r})|^2$ est constant sauf au voisinage immédiat des noyaux.

Si nous considérons l'influence d'une seule limite de zone sur la variation de densité électronique nous voyons que, suivant le signe de $V_n$ l'expression $\frac{V_n}{n} \operatorname{Log} \frac{n+2k}{n-2k} \cos \underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r}$ passe par un maximum ou un minimum pour $\cos \underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r} = 1$, c'est-à-dire lorsque $\underset{\sim}{r}$ est dans le plan passant par l'origine et perpendiculaire à $n$.

Dans le cas du potassium ($V_n < 0$), il y a, pour les électrons de la première bande, renforcement de la densité électronique dans les plans passant par l'atome et perpendiculaires aux vecteurs du réseau réciproque.

Ces plans, parallèles aux limites de zones de Brillouin, sont des plans réticulaires du cristal et se coupent suivant les droites joignant les atomes entre eux.

Les renforcements de densité électronique sont d'autant plus grands que $\left|\frac{V_n}{n}\right|$ est plus grand ; ils sont donc plus importants dans la direction des premiers voisins qui se trouvent dans les plans réticulaires les plus denses.

Dans le cas du sodium, $V_n$ est positif et l'on observe, pour les électrons de la première bande, des diminutions de densité électronique suivant les droites joignant les atomes entre eux.

Ces résultats sont valables pour tous les électrons de la première bande ; autrement dit, la *première bande est totalement liante ou antiliante suivant que le coefficient* $V_n$ *est négatif ou positif*. On peut alors montrer (22) que le bas de la bande suivante a le caractère opposé (antiliant ou liant).

La variation totale de densité électronique au point $r$, $\Delta\rho(r)$ s'obtient en sommant $\Delta\rho_E(r)$ jusqu'au niveau de Fermi :

$$\Delta\rho(r) = \int_0^{E_F} \Delta\rho_E(r)dE \qquad (III.10)$$

soit :

$$\Delta\rho(r) = -\sum_n |\varphi_0(r)|^2 \frac{V_n}{n\pi^2}\cos nr \left[\frac{k_F n}{2} - \frac{n^2-4k_F^2}{8}\operatorname{Log}\frac{n+2k_F}{n-2k_F}\right]. \qquad (III.11)$$

La densité électronique au point $r$ est donc

$$\rho(r) = \left[\frac{k^3}{3\pi^2} - \sum_n \frac{V_n}{n\pi^2}\cos nr \left(\frac{k_F n}{2} - \frac{n^2-4k_F^2}{8}\operatorname{Log}\frac{n+2k_F}{n-2k_F}\right)\right]|\varphi_0(r)|^2. \qquad (III.12)$$

Dans le cas du sodium et du potassium, le potentiel $V(r)$ modifie la répartition des électrons, mais ne change pas appréciablement leur surface de Fermi.

2) **Étude du lithium, rubidium et cæsium.** — Pour les électrons de faible énergie, nous avons vu que l'on pouvait prendre comme fonction d'onde une fonction analogue à celle choisie pour le sodium ; pour ces électrons, les résultats du paragraphe précédent restent valables.

Pour les électrons d'énergie plus élevée, la fonction d'onde à prendre est la fonction (III.2) et la surface d'énergie constante n'est plus sphérique.

La densité au point $r$ des électrons d'énergie E est :

$$\rho_E(r) = \frac{2}{(2\pi)^3}\int \varphi_k(r)\varphi_k^*(r)\frac{dS_k}{|\nabla_k E(k)|} \qquad (III.13)$$

avec :

$$\varphi_k(r)\varphi_k^*(r) = |\varphi_0(r)|^2\left(1+\frac{2A_n}{1+A_n^2}\right)\cos nr \qquad (III.14)$$

et :

$$A_n = \frac{1}{4V_n}\left[(k-n)^2 - k^2 - \sqrt{[(k-n)^2+k^2]^2+16V_n^2}\right]. \qquad (III.15)$$

On peut observer que les signes de $A_n$ et $V_n$ sont opposés. Il résulte de l'équation (III.14) quel a probabilité de présence au point $r$ d'un électron de vecteur d'onde $k$ est maximum pour $r$ et $n$ perpendiculaires si $V_n$ est négatif et, minimum si $V_n$ est positif.

Ceci joint aux considérations précédentes permet de conclure que, pour le cæsium et le rubidium, la première bande est totalement liante ; pour le lithium, elle est totalement antiliante.

Le calcul de $\rho_E(r)$ se ramène à celui de deux intégrales :

$$\rho_{1E}(r) = \frac{2}{(2\pi)^3}|\varphi_0(r)|^2\int\frac{dS_k}{|\nabla_k E(k)|} \qquad (III.16)$$

et :

$$\rho_{2E}(r) = \frac{2}{(2\pi)^3}|\varphi_0(r)|^2\int\frac{A_n}{1+A_n^2}\frac{dS_k}{|\nabla_k E(k)|}. \qquad (III.17)$$

La première expression représente une densité électronique uniforme et vaut :

$$\rho_{1E}(r) = 2g(E)|\varphi_0(r)|^2. \qquad (III.18)$$

La deuxième (III.17) représente la partie variable de la densité électronique. Son calcul peut s'effectuer par une méthode analogue à celle utilisée pour le calcul de $g_2(E)$ (II.8), c'est-à-dire en séparant la surface d'énergie constante en deux parties, l'une située à l'intérieur du cône inscrit dans chacune des 12 pyramides, l'autre située entre le cône et la pyramide, et supposée sphérique.

Pour chaque pyramide, avec les notations du chapitre précédent, nous obtenons pour la partie de la surface d'onde intérieure au cône :

$$\rho_{2E}^1(r) = \frac{2V_n}{\pi^3}|\varphi_0(r)|^2\cos nr \int_0^{2\pi}d\theta\int_{z_1}^{z_2}\frac{n^2-2nz-[(n^2-2nz)^2+16V_n^2]^{\frac{1}{2}}}{16V_n^2+(n^2-2nz)-[(n^2-2nz)^2+16V_n^2]^{\frac{1}{2}}}dz.$$

Le calcul de cette expression donne :

$$\rho_{2E}^1(r) = \frac{V_n}{n\pi^2}|\varphi_0(r)|^2\cos nr \operatorname{Log}\frac{\sqrt{(n^2-2nz_1)^2+16V_n^2}+(n^2-2nz_1)}{\sqrt{(n^2-2nz_2)^2+16V_n^2}+(n^2-2nz_2)} \qquad (III.19)$$

où $z_1$ et $z_2$ sont liés à l'énergie par les relations :

$$4E = 2z_1^2 + n^2 - 2nz_1 - \sqrt{(n^2-2nz_1)^2+16V_n^2}$$
$$4E = \frac{2z_2^2}{\cos^2\alpha_2} + n^2 - 2nz_2 - \sqrt{(n^2-2nz_2)^2+16V_n^2} \quad \text{(III.20)}$$

Pour la partie de la surface d'onde comprise entre le cône et la pyramide, nous obtenons, en assimilant cette surface à une sphère de rayon $k \# k_2 \# k_3 \# k_4$ :

$$\rho^2_{2E}(\underset{\sim}{r}) = \frac{2}{\pi^3} |\varphi_0(\underset{\sim}{r})|^2 \frac{V_n(2E - k^2)}{4V_n^2 + (2E-k^2)^2} \cos \underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r} \left[\int_{z_4}^{z_2} \left(\varphi - \text{Arc.cos} \frac{z \operatorname{tg}\alpha_2}{\sqrt{k^2-z^2}}\right) dz + \int_{z_4}^{z_3} \left(\varphi' - \text{Arc.cos} \frac{z \operatorname{tg}\alpha_2}{\sqrt{k^2-z^2}}\right) dz\right] \quad \text{(III.21)}$$

soit :

$$\rho^2_{2E}(\underset{\sim}{r}) = \frac{2k}{3\pi^2} |\varphi_0(\underset{\sim}{r})|^2 \frac{V_n(2E-k^2)}{4V_n^2+(2E-k^2)^2} \left(3\cos\alpha_2 - \frac{5}{2}\right) \cos \underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r} \quad \text{(III.22)}$$

Finalement, la densité électronique totale au point $\underset{\sim}{r}$ des électrons d'énergie E est :

$$\rho_E(\underset{\sim}{r}) = 2g(E) |\varphi_0(\underset{\sim}{r})|^2 + \sum_n \rho^1_{2E}(\underset{\sim}{r}) + \rho^2_{2E}(\underset{\sim}{r}) \quad \text{(III.23)}$$

où $\rho^1_{2E}(\underset{\sim}{r})$ et $\rho^2_{2E}(\underset{\sim}{r})$ sont définis par les relations (III.19) et (III.22). L'expression de $\rho_E(\underset{\sim}{r})$ n'est pas simple, mais permet de déterminer numériquement, pour chaque métal, la densité électronique en un point de l'espace. Les valeurs numériques du rapport $\rho_{E_F}(0)/|\varphi_0(0)|^2$, où $\rho_{E_F}(0)$ est la densité, au niveau des noyaux, des électrons ayant l'énergie de Fermi, sont données dans le tableau VIII.

En conclusion, nous avons étudié la répartition des électrons dans l'espace réel et nous avons montré que si les électrons présentent un caractère $p$ en haut de la bande de conductibilité ($V_n > 0$), cette bande est antiliante ; s'ils présentent un caractère $s$, elle est liante.

Nous allons utiliser les résultats obtenus à l'étude du coefficient de Knight et au calcul du gradient de champ électrique créé au niveau d'un noyau par les distributions non uniformes de charges électroniques.

## C. — Étude du coefficient de Knight

Un certain nombre de phénomènes physiques font intervenir la densité des électrons dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi ; c'est le cas de la résonance magnétique nucléaire.

Dans un métal pur, la résonance magnétique nucléaire d'un isotope est déplacée vers les fréquences élevées par rapport à celles que l'on observe pour le même métal dans un sel. Les électrons de conductibilité s'orientent dans le champ magnétique appliqué et le couplage entre leurs moments magnétiques et ceux du noyau est équivalent à un accroissement local $\triangle H$ du champ magnétique :

$$K = \frac{\triangle H}{H} = \frac{8\pi}{3} \chi \rho \langle |\varphi_F(0)|^2 \rangle, \quad \text{(III.24)}$$

$\chi$ est la susceptibilité magnétique de Pauli, par unité de volume et $\langle |\varphi_F(0)|^2 \rangle$ est la valeur moyenne au noyau de la densité électronique pour les états d'un petit intervalle d'énergie à la surface de Fermi, les fonctions d'onde étant normalisées dans le volume $v$ du métal.

Pour expliquer les largeurs des raies observées dans la résonance nucléaire des métaux purs, Rudermann et Kittel (23) ont montré l'existence d'un couplage indirect entre les spins nucléaires par l'intermédiaire des électrons de conduction. La force de ce couplage dépend également de la quantité $|\varphi_F(0)|^2$.

Pour faire l'étude de ces phénomènes, il est intéressant d'introduire le facteur de Knight (24) $\xi$ défini par la relation :

$$\xi = \frac{P_F}{P_A}, \quad \text{(III.25)}$$

$P_F$ représente la quantité $\langle |\varphi_F(0)|^2 \rangle$ précédemment définie et $P_A$ la quantité $|\varphi_A(0)|^2$, densité électronique au noyau dans l'atome libre ; elle peut être obtenue expérimentalement, par étude du couplage hyperfin par exemple.

1) **Évaluation de $\xi$ dans l'approximation des électrons presque libres.** — $\xi$ peut se mettre sous la forme :

$$\xi = \frac{\langle |\varphi_F(0)|^2 \rangle}{|\varphi_0(0)|^2} \times \frac{|\varphi_0(0)|^2}{|\varphi_A(0)|^2}. \quad \text{(III.26)}$$

Le rapport $r = \dfrac{|\varphi_0(0)|^2}{|\varphi_A(0)|^2}$ représente le rapport entre la densité aux noyaux des électrons du bas de la bande de conductibilité et cette même densité dans l'atome libre. Les valeurs numériques de ce rapport ne sont pas connues avec précision. Pour les métaux monovalents, il est supérieur à 1 (24) et de l'ordre de l'unité. Une estimation en a été faite (25) et a donné 1,16 pour le sodium et 1,9 pour le lithium.

Le rapport $\alpha = \dfrac{\langle |\varphi_F(0)|^2 \rangle}{|\varphi_0(0)|^2}$ donne donc l'ordre de grandeur du coefficient $\xi$. Avec les notations précédentes (toutes les valeurs de $k$ étant prises au niveau de Fermi) :

$$\alpha = \frac{\int \underset{\sim}{\psi_k}(0)\underset{\sim}{\psi_k^*}(0) \dfrac{dS_k}{|\nabla_k E(k)|}}{\int \dfrac{dS_k}{|\nabla_k E(k)|}}. \quad \text{(III.27)}$$

Pour le sodium et le potassium :

$$\alpha = 1 + \frac{\Delta\rho_E(0)}{2g_0(E)\,|\,\varphi_0(0)\,|^2}. \qquad (III.28)$$

Pour le rubidium, le cæsium et le lithium ;

$$\alpha = 1 + \frac{\rho_{2E}(0)}{2g(E)\,|\,\varphi_0(0)\,|^2}, \qquad (III.29)$$

$\rho_{2E}(0)$ est défini par les relations (III.17), (III.19) et (III.22).

Dans les expressions (III.27) et (III.28), l'énergie est l'énergie de Fermi.

Le tableau VIII indique, pour les métaux alcalins, les valeurs de $\alpha$ obtenues, ainsi que les valeurs du rapport $\rho_{E_F}(0)/|\,\varphi_0(0)\,|^2$.

TABLEAU VIII

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| $\alpha$ | 0,50 | 0,74 | 1,7 | 1,36 | 1,52 |
| $\rho_{E_F}(0)/\|\varphi_0(0)\|^2$ | $0,357/\pi^2$ | $0,296/\pi^2$ | $0,640/\pi^2$ | $0,544/\pi^2$ | $0,696/\pi$ |

Le calcul de $\alpha$ et de $\rho_{E_F}(0)$ a été fait dans le cas du sodium et du potassium à partir de la formule (III.11) et pour les autres métaux alcalins à partir de la formule (III.23).

Ce calcul montre qu'il faut prendre des fonctions d'onde d'électrons presque libres différentes suivant les métaux alcalins. En effet, la formule (III.11) appliquée au lithium conduit à un résultat aberrant : on obtient une densité électronique négative aux noyaux ; quant à la formule (III.23) appliquée au sodium, elle conduit à une valeur de $\alpha$ de l'ordre de 0,97, la comparaison avec les résultats expérimentaux montre que cette valeur est trop grande et que la valeur $\alpha = 0{,}74$ est celle à adopter.

2) **Comparaison avec les résultats expérimentaux.** — La mesure expérimentale du déplacement de Knight et l'étude expérimentale du couplage hyperfin permettent d'obtenir la valeur du produit $\chi\xi$. La valeur de la susceptibilité magnétique $\chi$ a été déterminée expérimentalement, pour le sodium et le lithium, par l'étude de la résonance de spin des électrons de conduction ; elle a été déterminée théoriquement par Pines (28) pour le rubidium et le cæsium. Les résultats obtenus sont les suivants :

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| $\xi$ | 0,43 | 0,72 | | 1 | 1,3 |

Des calculs théoriques ont été faits dans le cas du lithium et du sodium par Kohn (29), Jones et Schiff (30), Townes, Herring et Knight (25), ils ont obtenu :

Li { 0,49 (29) ; 0,39 (30) } Na { 0,80 (29) ; 1,7 (30) ; 0,81 (25) }

$\xi$ et $\alpha$ sont liés par la relation $\xi = \alpha r$. Les valeurs de $r$ n'étant pas connues exactement, la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus dans l'approximation des électrons presque libres ne peut être faite rigoureusement.

$r$ étant de l'ordre de l'unité et supérieur à 1, les tableaux précédents montrent que les résultats obtenus sont d'un bon ordre de grandeur. En accord avec les résultats expérimentaux, les valeurs calculées pour le coefficient $\alpha$ correspondent à un coefficient $\xi$ inférieur à 1 pour le lithium et le sodium et supérieur à 1 pour les autres métaux alcalins.

Le calcul par la méthode des électrons presque libres montre que ce *résultat est lié au signe de* $V_n$, *donc au caractère s ou p des électrons du haut de la bande de conduction.*

Si les électrons du haut de la bande présentent un caractère *p* (lithium, sodium), le coefficient de Knight est inférieur à 1 ; s'ils présentent un caractère *s* est supérieur à 1.

L'approximation des électrons presque libres, appliquée aux métaux alcalins, donne donc dans l'étude du déplacement de Knight de bons résultats, en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs par des méthodes beaucoup plus laborieuses.

### D. — Influence des limites de zone de Brillouin sur le gradient de champ électrique

Si l'on considère un noyau de spin $I > 3/2$ placé dans un champ magnétique, les transitions correspondant au changement d'une unité du nombre quantique $m$ ont la même fréquence de résonance $\nu_0$. Si le noyau possède un moment quadrupolaire et est soumis à un gradient de champ électrique, le tenseur de ce gradient se couple avec celui du moment quadrupolaire et les fréquences sont modifiées (31).

L'Hamiltonien quadrupolaire s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = \sum_{m=-2}^{2} Q^m V^{-m}$$

avec :

$$Q^0 = \frac{eQ}{I(2I-1)}\left[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right]$$

$$V^0 = \frac{1}{2}V_{zz}$$

$$Q^{\pm 1} = \frac{eQ}{I(2I-1)}\sqrt{\frac{6}{4}}\,(I_z I_\pm + I_\pm I_z)$$

$$V^{\pm 1} = \frac{I}{\sqrt{6}}\,(V_{xz} \pm V_{yz})$$

$$Q^{\pm 2} = \frac{eQ}{I(2I-1)}\sqrt{\frac{6}{4}}\,I_\pm^2$$

$$V^{\pm 2} = \frac{I}{2\sqrt{6}}\,(V_{xx} - V_{yy} \pm 2V_{xy})$$

Q est le moment quadrupolaire du noyau et $V_{jk}$ représente les composantes du tenseur, dû au gradient de champ, qui se couple avec le tenseur du moment quadrupolaire. Ce tenseur représente en fait, le véritable tenseur gradient de champ moins sa trace.

Si l'on prend pour axes de coordonnées les axes principaux OXYZ du tenseur, choisis de façon que $|V_{ZZ}| \geqslant |V_{YY}| \geqslant |V_{XX}|$ et si l'on définit le paramètre d'asymétrie :

$$\eta = \frac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}},$$

les variations des fréquences de transition sont, au premier ordre en perturbation (32) :

$$\Delta\nu_{m\leftrightarrow m-1} = (2m-1)\,\frac{3e^2V_{zz}}{h}\,Q\,\frac{(3\cos^2\theta + \eta\sin^2\theta\cos 2\varphi)}{8I(2I+1)} \qquad \text{(III.30)}$$

$\theta$ et $\varphi$ sont les angles polaires du champ magnétique appliqué, OZ étant l'axe polaire.

Dans tous les phénomènes de résonance quadrupolaire nucléaire le gradient de champ est créé par la répartition des électrons autour du noyau. Nous allons étudier l'influence des limites de zone de Brillouin sur la valeur du gradient de champ électrique.

1) **Calcul du gradient de champ électrique dans l'approximation des électrons presque libres.** Dans cette approximation, la densité électronique totale en un point $r$ peut se mettre, dans tous les cas, sous la forme :

$$\rho(\underset{\sim}{r}) = 2N(E)\,|\,\varphi_0(r)\,|^2 + \sum_n B_n \cos \underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r}. \qquad \text{(III.31)}$$

Dans le cas du sodium et du potassium :

$$B_n = -\frac{V_n}{n\pi^2}\left[\frac{k_F n}{2} - \frac{n^2 - 4k_F^2}{8}\,\mathrm{Log}\,\frac{n+2k_F}{n-2k_F}\right]|\,\varphi_0(\underset{\sim}{r})\,|^2. \qquad \text{(III.32)}$$

Dans le cas des autres métaux alcalins :

$$B_n = \int_0^{E_F} (\rho_{2E}^1(\underset{\sim}{r}) + \rho_{2E}^2(\underset{\sim}{r}))\,dE, \qquad \text{(III.33)}$$

$\rho_{2E}^1(\underset{\sim}{r})$ et $\rho_{2E}^2(\underset{\sim}{r})$ sont définis par les relations (III.19) et (III.22).

Le gradient de champ électrique créé au niveau d'un noyau (pris ici à l'origine) par cette répartition électronique, est représenté par un tenseur dont les composantes sont :

$$V_{jk} = -\int \rho(\underset{\sim}{r})\,\frac{3x_jx_k - r^2\delta_{jk}}{r^5}\,d^3(\underset{\sim}{r}). \qquad \text{(III.34)}$$

En considérant $B_n$ indépendant de $\underset{\sim}{r}$, c'est-à-dire en supposant $|\,\varphi_0(\underset{\sim}{r})\,|^2$ constant dans tout l'espace, le calcul des composantes donne dans le cas des électrons presque libres (appendice I) :

$$\begin{aligned}
V_{xx} &= \frac{I}{3}\sum_n B_n(3\cos^2\theta_{n,x} - 1)\\
V_{yy} &= \frac{I}{3}\sum_n B_n(3\cos^2\theta_{n,y} - 1)\\
V_{zz} &= \frac{I}{3}\sum_n B_n(3\cos^2\theta_{n,z} - 1)\\
V_{zy} &= \frac{I}{2}\sum_n B_n\cos\theta_{n,y}\cos\theta_{n,z}\\
V_{xy} &= \frac{I}{2}\sum_n B_n\cos\theta_{n,x}\cos\theta_{n,y}\\
V_{xz} &= \frac{I}{2}\sum_n B_n\cos\theta_{n,x}\cos\theta_{n,z}
\end{aligned} \qquad \text{(III.35)}$$

$\theta_{n,x}$, $\theta_{n,y}$, $\theta_{n,z}$ représentent les angles du vecteur $\underset{\sim}{n}$ avec les axes $Ox$, $Oy$, $Oz$.

Le tenseur gradient de champ a une trace nulle ; quelles que soient les orientations des divers vecteurs $\underset{\sim}{n}$ la somme $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz}$ est toujours nulle.

Dans le cas d'un métal alcalin parfait, les coefficients $B_n$ correspondant aux 12 vecteurs $\underset{\sim}{n}$ sont égaux et les 6 termes V sont nuls. Nous retrouvons donc, qu'un cristal ayant un site cubique ne présente pas d'effet quadrupolaire. Pour observer un tel effet, il faut détruire la symétrie cubique en déformant le cristal ou en modifiant la répartition électronique par introduction d'impuretés.

Les relations (III.35) permettent de relier les valeurs du gradient de champ et par conséquent les fréquences de résonance quadrupolaire nucléaire, aux déformations du cristal.

Une déformation du cristal se traduit par une variation des paramètres cristallins ; il s'ensuit une modification de la forme de la première zone de Brillouin. Les pyramides en lesquelles on peut diviser cette zone se trouvent alors déformées et ne sont plus toutes identiques. La série de calculs, qui dans le cas d'un cristal parfait, a conduit à la détermination du coefficient $B_n$, peut être reprise pour calculer les nouveaux

coefficients $B_n$ relatifs à chaque pyramide, étant donné que, dans tout le calcul, les pyramides ont toujours été considérées comme indépendantes.

Dans un cristal déformé, les coefficients $B_n$ ne sont plus tous égaux et il existe un gradient de champ non nul. Par cette méthode, il est donc possible de relier le tenseur du gradient de champ au tenseur des déformations. Une étude systématique des valeurs des composantes V en fonction de diverses déformations n'a pas été entreprise ici ; mais, avec le modèle utilisé, l'étude du cristal déformé ne présente pas plus de difficultés que celle du cristal parfait. Elle est en particulier très simple dans le cas du sodium et du potassium pour lesquels un cisaillement du cristal n'entraîne pas de variation de l'énergie de Fermi.

Il serait surtout intéressant de comparer les valeurs de V prévues théoriquement avec les valeurs expérimentales. Le tenseur gradient de champ est fonction du tenseur des déformations $A_{ij}$ ; on peut développer cette fonction en série :

$$V_{kl} = \alpha_{ijkl}A_{ij} + \beta_{ijklmn}A_{ij}A_{mn} + \dots$$

Expérimentalement, on a fait quelques mesures des coefficients du premier ordre $\alpha_{ijkl}$ mais étant donné les difficultés techniques on n'a, jusqu'ici, que très peu de résultats sur la valeur de ces coefficients.

Une déformation du cristal entraîne une modification de la distribution des électrons de conductibilité et entraîne également un déplacement des noyaux, c'est-à-dire un déplacement de charges ponctuelles. Par conséquent, lors de la déformation d'un cristal, il faut dans le calcul du gradient de champ tenir compte de deux effets :

1° l'action sur le noyau des distributions non uniformes de charges électroniques voisines ; c'est l'effet que nous avons étudié ;

du même ordre quand on calcule le premier dans une approximation d'électrons presque libres et en négligeant les variations spatiales de la fonction d'onde du bas de la bande de conductibilité.

2) **Influence d'un cisaillement sur la résonance quadrupolaire du sodium.** — Détruisons la symétrie cubique du sodium par un cisaillement et supposons que sous l'effet de ce cisaillement les plans du corps, normaux à l'axe $Oz$, glissent dans la direction $y$.

Soit $\lambda \frac{a}{2}$ le déplacement des atomes A, B, C, D, E, F, G, H (fig. 20).

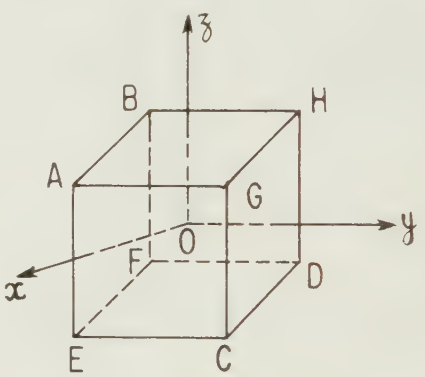



FIG. 20.

A, B, G, H se déplacent dans le sens des $y > 0$ ; E, F, C, D dans celui des $y < 0$.

$\lambda$ est un coefficient petit caractérisant le cisaillement.

Le cisaillement entraîne une variation de la forme de la première zone de Brillouin, les 12 vecteurs $n$ les plus courts, du réseau réciproque sont :

$$\begin{aligned}
\underset{\sim}{n}_1 &= \frac{2\pi}{a}(\underset{\sim}{i} + \underset{\sim}{k}) & \underset{\sim}{n}_2 &= \frac{2\pi}{a}(-\underset{\sim}{i} + \underset{\sim}{j} - \lambda\underset{\sim}{k}) & \underset{\sim}{n}_3 &= \frac{2\pi}{a}[-\underset{\sim}{i} + \underset{\sim}{k}(1+\lambda)]\\
\underset{\sim}{n}_4 &= \frac{2\pi}{a}(-\underset{\sim}{i} + \underset{\sim}{k}) & \underset{\sim}{n}_5 &= \frac{2\pi}{a}(\underset{\sim}{i} - \underset{\sim}{j} + \lambda\underset{\sim}{k}) & \underset{\sim}{n}_6 &= \frac{2\pi}{a}[\underset{\sim}{j} - \underset{\sim}{k}(1+\lambda)]\\
\underset{\sim}{n}_7 &= \frac{2\pi}{a}(-\underset{\sim}{i} - \underset{\sim}{k}) & \underset{\sim}{n}_8 &= \frac{2\pi}{a}(\underset{\sim}{i} + \underset{\sim}{j} - \lambda\underset{\sim}{k}) & \underset{\sim}{n}_9 &= \frac{2\pi}{a}[\underset{\sim}{j} + \underset{\sim}{k}(1-\lambda)]\\
\underset{\sim}{n}_{10} &= \frac{2\pi}{a}(-\underset{\sim}{i} - \underset{\sim}{k}) & \underset{\sim}{n}_{11} &= \frac{2\pi}{a}(-\underset{\sim}{i} - \underset{\sim}{j} + \lambda\underset{\sim}{k}) & \underset{\sim}{n}_{12} &= \frac{2\pi}{a}[-\underset{\sim}{j} - \underset{\sim}{k}(1-\lambda)]
\end{aligned} \qquad \text{(III.36)}$$

2° l'action sur le noyau des charges nucléaires ponctuelles.

Nous allons comparer ces deux effets dans un cas particulier, en étudiant l'influence d'un cisaillement sur la résonance quadrupolaire du sodium. Nous allons montrer que ces deux effets ne sont pas

En calculant, d'après les formules (III.35), les composantes du tenseur gradient du champ produit en O par les électrons de conductibilité on obtient, en limitant le développement aux termes du premier ordre en $\lambda$ :

$$V_{xx}=V_{yy}=V_{zz}=V_{xy}=V_{xz}=0$$

$$V_{yz}=\lambda\left[\frac{3k_F V_n}{4\pi^2}-\frac{V_n}{8\pi^2}\,\mathrm{Log}\,\frac{n+2k_F}{n-2k_F}\left(\frac{3n^2-4k_F^2}{2n}\right)\right]. \qquad \text{(III.37)}$$

Dans cette expression $n$ représente la longueur d'un vecteur $\underset{\sim}{n}$ du réseau non déformé, soit $n=\frac{2\pi\sqrt{2}}{a}$ ; $k_F$ est le vecteur d'onde au niveau de Fermi.

Nous pouvons comparer cet effet à celui produit en O par le déplacement des charges ponctuelles A, B, C, D, E, F, G, H.

Soit $q$ la charge ponctuelle déplacée sur l'un de ces atomes.

Les composantes du tenseur gradient de champ créé en O par ces charges ponctuelles sont :

$$V^1_{xx}=\sum\frac{q(3\cos^2\theta_x-1)}{r^3} \qquad V^1_{xz}=\sum\frac{q(3\cos\theta_x\cos\theta_z)}{r^3} \qquad \text{(III.38)}$$

$\theta_x$ et $r$ sont représentés sur la figure 21 ; la somme est étendue aux 8 sites.

FIG. 21.

On obtient en effectuant le calcul (III.38), au premier ordre en :

$$V^1_{xx}=V^1_{yy}=V^1_{zz}=V^1_{xy}=V^1_{xz}=0$$
$$V^1_{yz}=\frac{128\lambda}{9\sqrt{3}a^3}. \qquad \text{(III.39)}$$

3) **Discussion.** — Le calcul précédent donne dans le cas des métaux alcalins des gradients d'origine électronique beaucoup plus faibles que les gradients de champ d'origine nucléaire.

Le rapport des gradients de champ est très faible dans le cas du sodium où il est de l'ordre de $\frac{1}{600}$. Il est plus élevé pour les autres métaux alcalins qui présentent des déviations plus importantes par rapport aux électrons libres, ce qui augmente $V_{yz}$ ; d'autre part, plus les métaux sont lourds, plus $V^1_{yz}$ est petit.

Ce calcul est cependant très approximatif pour deux raisons (35).

1° Les gradients de champ électroniques calculés sont *trop faibles*. Dans ce calcul en effet, nous avons supposé que les coefficients $B_n$ étaient indépendants de $r$, ce qui n'est vrai que dans les régions où la fonction de bas de bande $\varphi_0(r)$ peut être considérée comme constante c'est-à-dire hors du voisinage du noyau. Au voisinage du noyau, les fonctions d'onde modulées par une fonction $\varphi_0$ quasi atomique présentent des oscillations qui doivent amplifier considérablement l'effet, surtout dans les *métaux lourds*. Pour faire un calcul complet du gradient de champ électrique, il est nécessaire d'introduire un facteur de renforcement (comme l'ont fait Kohn et Vosco (41) et Blandin (33) pour les alliages) ; le calcul numérique de ce facteur peut être fait dans chaque cas particulier à partir de la fonction d'onde atomique du métal.

2° Un calcul complet serait selfconsistant : il tiendrait compte des modifications de potentiel produit par les déplacements de charges nucléaires et électroniques lors de la déformation. Par analogie avec les calculs d'alliages (42), les résultats seraient sans doute peu différents pour les gradients de champs électroniques, sauf pour un terme supplémentaire qui écranterait à grandes distances les gradients de champ nucléaires. Cet effet doit réduire assez considérablement les gradients de champ dus aux noyaux premiers voisins du noyau considéré, et justifie d'ailleurs, dans une certaine mesure, de négliger l'effet des voisins plus lointains.

Au total, ces deux corrections renforcent les effets électroniques à courtes distances vis-à-vis des effets nucléaires à longues distances. Les premiers effets ne doivent pas être négligés, surtout dans les métaux lourds.

## E. — **Conclusion**

Nous avons pu, à l'aide du modèle utilisé, déterminer la répartition spatiale des électrons et montrer, que pour le rubidium, le potassium et le cæsium, il y a renforcement de la densité électronique dans la direction des premiers voisins, tandis que pour le lithium et le sodium, on observe une diminution de la densité dans ces directions et ceci pour les électrons de toute énergie.

Le calcul de la densité aux noyaux des électrons ayant l'énergie de Fermi nous a permis de déterminer un coefficient $\alpha$, peu différent du coefficient de Knight $\xi$. Les résultats obtenus sont légèrement supérieurs aux résultats expérimentaux mais sont d'un bon ordre de grandeur. Les coefficients supérieurs à 1 correspondent à des électrons présentant un caractère $s$ en haut de la bande de conduction ; les coefficients inférieurs à 1 correspondent à des électrons présentant un caractère $p$ en haut de la bande.

Enfin, le modèle utilisé nous a permis d'étudier l'influence des limites de zone de Brillouin sur la valeur du gradient de champ électrique au noyau. Nous avons montré que cette valeur dépend essentiellement des caractéristiques géométriques de la première zone de Brillouin. Dans le cas d'un cristal cubique, ceci permet de relier le tenseur des déformations au tenseur gradient de champ. La méthode utilisée peut être généralisée et permettre l'étude d'un cristal parfait ne présentant pas la symétrie cubique.

## CHAPITRE IV

## EMPLOI DE L'APPROXIMATION DES ÉLECTRONS PRESQUE LIBRES DANS L'ÉTUDE DES ALLIAGES

### A. — Généralités

Nous nous proposons d'utiliser l'approximation des électrons presque libres dans l'étude des alliages des métaux alcalins, en étudiant la diffusion de ces électrons par une impureté représentée par un faible potentiel de Yukawa.

L'étude de la diffusion des électrons par des impuretés a déjà donné lieu à de nombreux travaux. Blandin (33) notamment, a fait une étude générale des effets à grande distance qui a permis d'interpréter de nombreux phénomènes. Il y a cependant des propriétés, déplacement de Knight, valeur du couplage Rudermann-Kittel, etc., qui nécessitent la connaissance des effets à plus courte distance. Daniel (26) a étudié ces effets dans le cas d'électrons libres diffusés par un puits carré. Nous avons déjà étudié (34) la distribution des électrons presque libres diffusés par un puits « δ » et ceci à toute distance de la perturbation ; nous en avons déduit la valeur du couplage Rudermann-Kittel dans cette approximation.

Nous ferons, ici, l'étude des alliages de substitution. Un alliage AB est obtenu en substituant à des atomes A d'un métal des atomes B. L'introduction des atomes B dans la matrice modifie la répartition des électrons du métal. Ce sont ces modifications de densité électronique que nous allons mettre en évidence.

Pour cette étude, nous supposons que A est un métal alcalin et plus particulièrement du sodium ou du potassium. Les électrons de conduction de ce métal sont des électrons presque libres pour lesquels l'impureté B joue le rôle d'un potentiel diffuseur.

L'impureté est représentée par un petit potentiel perturbateur, de la forme :

$$V = -Z\frac{e^{-qr}}{r}, \qquad (IV.1)$$

Z caractérise la charge d'écran et $q$ est le paramètre de Thomas-Fermi, il est défini par la relation :

$$q^2 = \frac{4k_F}{\pi}, \qquad (IV.2)$$

$k_F$ étant le vecteur d'onde au niveau de Fermi.

Nous allons tout d'abord considérer le cas où un seul atome B est substitué à un atome A et étudier la répartition spatiale des électrons autour de l'impureté ; ensuite nous appliquerons les résultats obtenus à l'étude du déplacement de Knight dans les alliages alcalins solides.

### B. — Diffusion des électrons par un puits de Yukawa

1) **Fonctions d'onde des électrons diffusés.** — Nous assimilons les électrons de conductibilité à un gaz d'électrons presque libres ; l'impureté B est située à l'origine.

Initialement la fonction d'onde d'un électron du métal A est, en négligeant les termes $V_n^2$.

$$\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}\left[e^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}} + 2\sum_n \frac{V_n e^{i(\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})\underset{\sim}{r}}}{k^2 - (\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})^2}\right]. \qquad (IV.3)$$

La fonction d'onde d'un électron diffusé par l'impureté devient $\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = \psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) + \delta\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})$ avec, en faisant un calcul de perturbation au premier ordre :

$$\delta\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = \frac{\Omega^2}{(2\pi)^3}\int \frac{\langle \psi_{\underset{\sim}{k}'}(\underset{\sim}{r}) \left| -Z\frac{e^{-qr}}{r} \right| \psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) \rangle}{E_k - E_{k'} + i\varepsilon}\, \psi_{\underset{\sim}{k}'}(\underset{\sim}{r})\, d^3k'. \qquad (IV.4)$$

L'élément de matrice :

$$S = \langle \psi_{\underset{\sim}{k}'}(\underset{\sim}{r}) \left| -Z\frac{e^{-qr}}{r} \right| \psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) \rangle$$

vaut en négligeant les termes en $V_n^2$ :

$$S = -4\pi Z\left[\frac{1}{q^2 + (\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{k}')^2} \sum_n \frac{2V_n}{k'^2 - |\underset{\sim}{k}' - \underset{\sim}{n}|^2\, q^2 + |\underset{\sim}{k}' - \underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n}|^2} \right. \qquad (IV.5)$$

$$\left. + \sum_n \frac{2V_n}{[k^2 - (\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n})^2][q^2 + |\underset{\sim}{k}' + \underset{\sim}{n} - \underset{\sim}{k}|^2]}\right]$$

$\delta\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})$, défini par l'expression (IV.4) se met sous la forme d'un développement suivant les puissances de $\frac{1}{r}$, les termes successifs de ce développement peuvent être calculés (Appendice II). L'expression du terme général n'est pas simple et nous limitons ici le développement aux termes en $\frac{1}{r}$ et $\frac{1}{r^2}$, suffisants pour étudier les variations de répartition électronique à des distances de l'impureté de l'ordre des distances interatomiques.

On obtient dans ces conditions :

2) **Étude de la densité électronique.** — Dans la matrice, la densité au point $r$, par unité d'énergie, des électrons d'énergie E est $\underset{\sim}{\rho}_{\mathrm{E}}(\underset{\sim}{r})$ ; la variation de densité électronique provoquée par la présence de l'impureté est :

$$\delta\rho_{\mathrm{E}}(\underset{\sim}{r}) = \frac{2g(\mathrm{E})}{4\pi}\,\rho\int[(\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) + \delta\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}))(\psi^{*}_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) + \delta\psi^{*}_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})) - \psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})\psi^{*}_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})]\,d\Omega, \quad \text{(IV.8)}$$

$$\begin{aligned}\delta\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = -\frac{\mathrm{Z}}{2r\sqrt{\rho}}\,\mathbf{e}^{i\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{r}}\Bigg\{&\left[\frac{1}{k^2}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{P}_l(\cos\theta)\mathrm{Q}_l\left(1+\frac{q^2}{2k^2}\right)\right]\left[\left(1+\frac{i}{2kr}\,\frac{\Gamma(l+2)}{\Gamma(l)}\right)\right]\\ -&\left[\sum_n \frac{\mathrm{V}_n}{nk^3}\,\mathbf{e}^{-i\underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r}}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{l'=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{P}_l(\cos\theta_n)\mathrm{Q}_l\left(\frac{n}{2k}\right)(2l'+1)\mathrm{P}_{l'}(\cos\theta)\mathrm{Q}_l\left(1+\frac{q^2}{2k^2}\right)\right]\left[1+\frac{i}{2kr}\left(\frac{\Gamma(l+2)}{\Gamma(l)}+\frac{\Gamma(l'+2)}{\Gamma(l')}\right)\right]\\ -&\left[\sum_n \frac{\mathrm{V}_n}{nk^2|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{l'=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{P}_l(\cos\theta_n)\mathrm{Q}_l\left(\frac{n}{2k}\right)(2l'+1)\mathrm{P}_{l'}(\cos\theta_{k+n})\mathrm{Q}_l\left(\frac{q^2+k^2+|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|^2}{2k|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|}\right)\right]\left[1+\frac{i}{2kr}\left(\frac{\Gamma(l+2)}{\Gamma(l)}+\frac{\Gamma(l'+2)}{\Gamma(l')}\right)\right]\\ -&\left[\sum_n \frac{2\mathrm{V}_n}{n^2-2\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{n}}\,\frac{1}{|\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}|\,k}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\mathrm{P}_l(\cos\theta_{k-n})\mathrm{Q}_l\left(\frac{q^2+k^2+|\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}|^2}{2k|\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}|}\right)\right]\left[1+\frac{i}{2kr}\,\frac{\Gamma(l+2)}{\Gamma(l)}\right]\Bigg\}\end{aligned} \quad \text{(IV.6)}$$

$\theta$ est l'angle des vecteurs $r$ et $k$ et $\theta_n$, $\theta_{|k+n|}$, $\theta_{|k-n|}$ sont ceux des vecteurs $n$, $(k+n)$ et $(k-n)$ avec $r$. $\mathrm{P}_l$ est un polynôme de Legendre d'ordre $l$, $\mathrm{Q}_l$ une fonction de Legendre d'ordre $l$.

Après avoir effectué la somme sur les termes en $l$ et $l'$, on peut mettre $\delta\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})$ sous la forme :

$\delta\rho_{\mathrm{E}}(\underset{\sim}{r})$ s'exprime, comme $\delta\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r})$, par un développement suivant les puissances de $\frac{1}{r}$. En négligeant dans ce développement les termes d'ordre supérieur à $\frac{1}{r^3}$, on obtient :

$$\begin{aligned}\delta\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = -\frac{\mathrm{Z}}{r\sqrt{\rho}}\,\mathbf{e}^{ikr}\Bigg[&\frac{1}{q^2+2k^2-2k^2\cos\theta} - \sum_n \frac{2\mathrm{V}_n}{n}\,\frac{1}{n-2k\cos\theta_n}\left(\frac{\mathbf{e}^{-in\underset{\sim}{r}}}{q^2+2k^2-2k^2\cos\theta}\right.\\ &\left.+\frac{1}{q^2+k^2+|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|^2-2k|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|\cos\theta_{|k+n|}}\right) - \sum_n \frac{2\mathrm{V}_n}{n}\,\frac{1}{n^2-2k\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{n}}\,\frac{1}{q^2+k^2+|\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}|^2-2k|\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}|\cos\theta_{k-n}}\Bigg]\\ +&\frac{2i\mathrm{Z}\mathbf{e}^{ikr}}{r^2\sqrt{\rho}}\Bigg[\frac{k(q^2+2k^2)\cos\theta-2k^2}{(q^2+2k^2-2k^2\cos\theta)^3} - \sum_n \frac{2\mathrm{V}_n}{n}\,\frac{n\cos\theta_n-2k}{(n-2k\cos\theta_n)^3}\left(\frac{\mathbf{e}^{-in\underset{\sim}{r}}}{q^2+2k^2-2k^2\cos\theta}\right.\\ &\left.+\frac{1}{q^2+k^2+|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|^2-2k|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|\cos\theta_{k+n}}\right) + \sum_n n(n-2k\cos\theta_n)\frac{2\mathrm{V}_n}{n}\left(\frac{\mathbf{e}^{-in\underset{\sim}{r}}k[(q^2+2k^2)\cos\theta-2k^2]}{(2k^2+q^2-2k^2\cos\theta)^3}\right.\\ &\left.+\frac{|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|[(q^2+k^2+|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|^2)\cos|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|-2k|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|]}{(q^2+k^2+|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|^2-2k|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|\cos\theta_{|k+n|})^3}\right) - \sum_n \frac{2\mathrm{V}_n}{n^2-2k\underset{\sim}{k}\underset{\sim}{n}}\,\frac{|\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}|(q^2+k^2+\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}^2)\cos_{k-n}-2k|\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}|}{(q^2+k^2+|\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}|^2-2k|\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}|\cos\theta_{k-n})^3}\Bigg]\end{aligned} \quad \text{(IV.7)}$$

$$\delta\rho_k(r) = -\frac{Z}{\pi^2 r^2}\left\{\frac{\sin 2kr}{q^2+4k^2}\left(1-\sum_n \frac{4V_n\cos nr}{n^2-4k^2\cos^2\theta}\right)-\sum_n \frac{2V_n}{n}\sin 2kr\right)$$

$$\left[\frac{1}{n+2k\cos\theta}\,\frac{1}{q^2+4k^2+n^2+4kn\cos\theta}+\frac{1}{n-2k\cos\theta}\,\frac{1}{q^2+4k^2+n^2-4kn\cos\theta}\right]+\frac{8\cos 2kr}{q^2+4k^2}\sum_n \frac{V_n}{n}\,\frac{\cos\theta\sin nr}{n^2-4k^2\cos^2\theta}\Bigg\}$$

$$+\frac{4Z}{\pi^2 r^3}\left[\frac{k\cos 2kr}{(q^2+4k^2)^2}\left(1-\sum_n \frac{4V_n\cos nr}{n^2-4k^2\cos^2\theta}\right)+\sum_n \frac{V_n\cos 2kr\cos nr}{n(q^2+4k^2)}\left(\frac{n\cos\theta-2k}{(n-2k\cos\theta)^3}\quad\frac{n\cos\theta+2k}{(n+2k\cos\theta)^3}\right)\right.$$

$$-\frac{\Sigma V_n}{n}\sin nr\,\frac{\sin 2kr}{q^2+4k^2}\left(\frac{n\cos\theta-2k}{(n-2k\cos\theta)^3}+\frac{n\cos\theta+2k}{(n+2k\cos\theta)^3}\right)+\sum_n \frac{V_n}{n}\,\frac{4k^2\cos\theta\sin nr\sin 2kr}{n^2-4k^2\cos^2\theta}$$

$$+4\sum_n \frac{V_n}{n}\left(\frac{n\cos\theta-k}{(q^2+4k^2+n^2-4kn\cos\theta)^2(n-2k\cos\theta)}-\frac{n\cos\theta+k}{(q^2+4k^2+n^2+4kn\cos\theta)^2(n+2k\cos\theta)}\right)$$

$$-2\sum_n \frac{V_n}{n}\left(\frac{n\cos\theta-2k}{(n-2k\cos\theta)^3(q^2+4k^2+n^2-4kn\cos\theta)}-\frac{n\cos\theta+2k}{(n+2k\cos\theta)^3(q^2+4k^2+n^2+4kn\cos\theta)}\right). \qquad (IV.9)$$

Nous retrouvons, sur l'expression de $\delta\psi_k(r)$, que la présence de l'impureté provoque des oscillations de charges qui, à grande distance, décroissent en $\frac{1}{r^2}$. En outre, comme dans le cas de la diffusion des électrons presque libres par un puits « δ », nous observons que ces oscillations sont anisotropes ; leur amplitude dépend de la distance $r$ et de l'orientation du vecteur $r$ par rapport aux vecteurs $n$.

Avant d'utiliser la relation (IV.9) à l'étude du déplacement de Knight des alliages alcalins, il est nécessaire de discuter la validité de cette expression.

3) **Discussion.** — Dans l'expression de $\delta\rho_k(r)$, le coefficient Z seul, caractérise la nature de l'alliage.

Soit Z′ la charge d'écran de l'atome B ; Z et Z′ sont liés, au premier ordre en Z, par la relation :

$$Z' \quad \int \frac{Z}{r}\,\mathbf{e}^{\,qr}\,\frac{\partial\rho_1(r)}{\partial E_F}\,d^3r \qquad (IV.10)$$

où $\rho_1(r)$ est la densité électronique au point $r$ jusqu'au niveau de Fermi. Soit :

$$Z' = Z\left[1-\sum_n \frac{4V_n}{n\pi(q^2+n^2)}\,\mathrm{Log}\,\frac{n+2k}{n-2k}\right]. \qquad (IV.11)$$

Une comparaison avec les formules (III.9) et (III.28) montre que la relation entre Z et Z′ s'exprime simplement à partir du coefficient α on a en effet :

$$Z' = Z\left(1-\frac{4k(\alpha-1)}{(q^2+n^2)\pi}\right). \qquad (IV.12)$$

Dans le cas du sodium, on obtient :

$$Z' = Z\left(1-\frac{1}{10}\right). \qquad (IV.13)$$

Selon Blatt (36), la charge d'écran Z′ dépend de la valence et de la taille des atomes A et B ; elle peut se mettre sous la forme :

$$Z' = Z'' - \frac{\varphi_A-\varphi_B}{\varphi_A}\,p, \qquad (IV.14)$$

Z″ est la différence de valence entre les atomes A et B, $\varphi_A$ et $\varphi_B$ sont les volumes atomiques des atomes A et B, $p$ est le nombre d'électrons de conductibilité par atome A. Si B est un métal monovalent, Z′ ne dépend que de la différence de taille des atomes A et B.

Pour évaluer $\delta\rho_k(r)$ nous avons fait un calcul de perturbation, limité au premier ordre ; nous avons négligé les termes en $Z^2$ par rapport à ceux en Z, ce qui implique que Z soit petit, c'est-à-dire que A et B aient des volumes atomiques voisins.

D'autre part $\delta\rho_k(r)$ est obtenu sous forme d'un développement limité en $\frac{1}{r}$, la formule (IV.9) n'est pas valable au voisinage immédiat de l'impureté ; elle permet néanmoins de calculer avec une assez bonne précision la densité électronique à des distances de l'impureté au moins égales aux distances interatomiques.

## C. — Étude du déplacement de Knight dans les alliages

Le déplacement de Knight d'un métal dépend de la densité aux noyaux des électrons d'énergie $E_F$ :

$$K = \frac{\Delta H}{H} = \frac{8\pi}{3}\,\chi^p\,\langle\,|\,\varphi_{E_F}(0)\,|^2\,\rangle.$$

L'introduction d'un impureté modifie cette densité et provoque une variation du déplacement de Knight.

Des études expérimentales (37) (38) ont été faites

sur un certain nombre d'alliages, des alliages à base d'argent en particulier, et ont montré que la variation du déplacement de Knight est proportionnelle à la concentration tant que celle-ci reste faible.

Bloembergen et Rimai (39) ainsi que Oriani et Webb (40) ont obtenu les mêmes résultats pour les alliages alcalins liquides. Les études expérimentales sur les alliages alcalins solides sont très peu nombreuses. Rimai et Bloembergen ont obtenu quelques résultats très fragmentaires pour les solutions solides de NaK et NaRb (la solubilité du potassium est de 2,5 p. 100, celle du rubidium de 3 p. 100 à la température ambiante). Ils ont montré que la fréquence de résonance du sodium dans NaK et NaRb est supérieure à celle du sodium solide pur et que la largeur de la raie de résonance dans une solution solide riche en sodium est plus grande que dans le sodium pur.

Daniel (26) a montré que l'élargissement de la raie de résonance est dû à ce que chaque noyau possède une fréquence de résonance particulière, la densité électronique aux noyaux variant d'un atome à l'autre dans l'alliage. L'étalement des fréquences produit l'élargissement.

D'autre part Daniel (26) a justifié théoriquement la proportionnalité du déplacement de Knight à la concentration et a montré que pour les faibles concentrations, le déplacement de Knight était tel que :

$$\frac{\delta K}{K} = C \sum_{R=0} \frac{\delta\rho(R)}{\rho(R)}, \qquad (IV.15)$$

$\rho(R)$ est la densité au niveau d'un noyau des électrons d'énergie $E_F$ dans le métal pur, $\delta\rho(R)$ la variation de cette densité dans l'alliage. La somme est étendue à tous les nœuds du réseau autres que l'origine.

Nous allons estimer les valeurs du rapport $\frac{1}{C}\frac{\delta K}{K}$ dans le cas des alliages de sodium et nous comparerons les résultats obtenus avec les quelques données expérimentales connues.

Pour le calcul des positions R dans la somme (IV.15), nous admettons que les noyaux A conservent dans l'alliage les positions qu'ils avaient dans la matrice, nous négligeons donc les distorsions du réseau ; en fait, ces distorsions sont très faibles lorsque les atomes A et B ont des tailles voisines et que la concentration en atomes B est faible.

$\delta\rho(R_j)$, variation de densité électronique au noyau $R_j$, s'obtient en remplaçant $r$ par $R_j$ dans la relation (IV.9).

La densité au noyau pour le métal pur est, dans le cas des électrons presque libres (III.9) :

$$\rho_{E_F}(R_j) = \frac{k}{\pi^2} \cdot \sum_n \frac{1}{\pi^2} \frac{V_n}{n} \operatorname{Log} \frac{n + 2k_F}{n - 2k_F}.$$

Dans le cas du sodium, on obtient les valeurs suivantes de $\frac{\delta\rho(R)}{\rho(R)}$ :

| | 1ers voisins | 2es voisins | 3es voisins | 4es voisins |
|---|---|---|---|---|
| $\frac{\delta\rho(R)}{\rho(R)}$ | $-Z.3.10^{-3}$ | $-Z.20.10^{-3}$ | $-Z.5.10^{-4}$ | $-Z.3.10^{-3}$ |

L'expression (IV.9) permet de calculer $\frac{\delta\rho(R)}{\rho(R)}$ pour tous les voisins ; les variations affectant les noyaux dont la distance à l'impureté est supérieure à celle des quatrièmes voisins sont négligeables.

Le rapport $\frac{1}{C}\frac{\delta K}{K}$ vaut :

$$\frac{1}{C}\frac{\delta K}{K} = -0{,}18\,Z. \qquad (IV.16)$$

Dans le cas d'un alliage NaK, $Z' = -0{,}93$ et $Z = -1$ :

$$\frac{1}{C}\frac{\delta K}{K} = 0{,}18.$$

Dans le cas d'un alliage NaRb, $Z' = -1{,}4$ et $Z = -1{,}54$.

$$\frac{1}{C}\frac{\delta K}{K} = 0{,}28.$$

La comparaison de ces résultats avec les résultats expérimentaux est assez difficile étant donné le peu de mesures que nous possédons. Pour NaK, nous n'avons qu'un seul résultat expérimental évalué d'après un graphique tracé par Rimaï et Bloembergen (39) : pour C = 2,5 p. 100 :

$$\frac{\delta K}{K} = \frac{1}{100},$$

ce qui correspond à :

$$\frac{1}{C}\frac{\delta K}{K} = 0{,}4.$$

Pour NaRb, nous disposons de deux résultats expérimentaux :

C = 3 p. 100 : $\frac{\delta K}{K} = \frac{24}{1\,000}$ soit $\frac{1}{C}\frac{\delta K}{K} = 0{,}8$,

C = 2 p. 100 : $\frac{\delta K}{K} = \frac{14}{1\,000}$ soit $\frac{1}{C}\frac{\delta K}{K} = 0{,}7$.

Ces résultats expérimentaux sont entachés d'une assez forte erreur.

Si nous comparons les résultats expérimentaux et théoriques, nous voyons que les valeurs théoriques

sont environ 3 fois plus petites que les valeurs expérimentales. Cette différence est due en partie à la nature des alliages étudiés : la comparaison a été faite pour les alliages NaK et NaRb. Or, notre calcul s'applique assez mal à ces alliages pour lesquels Z vaut — 1 et — 1,5, les termes en $Z^2$ ne sont pas négligeables et un calcul de perturbation au deuxième ordre serait nécessaire. Il est vraisemblable que les résultats seraient meilleurs pour des alliages du type KRb ou KCs.

L'approximation des électrons presque libres, utilisée pour l'étude du déplacement de Knight des alliages à base de sodium, conduit à des résultats un peu faibles, mais néanmoins d'un ordre de grandeur convenable.

Dans le cas du sodium, le déplacement de Knight est positif si les atomes du métal dissous sont plus gros que l'atome de sodium, il est négatif dans le cas contraire.

### D. — Conclusion

Nous avons étudié dans l'approximation des électrons presque libres la répartition des électrons autour d'une impureté dans un métal alcalin. Nous avons montré l'existence à grande distance des oscillations anisotropes de charges électroniques, décroissantes en $\frac{1}{r^2}$. Nous avons ensuite utilisé ces résultats pour calculer un ordre de grandeur du déplacement de Knight dans les alliages alcalins solides à base de sodium et de potassium. La méthode des électrons presque libres, appliquée à ces alliages, donnent des résultats d'un bon ordre de grandeur.

## *CONCLUSION*

*Nous avons étudié les propriétés des métaux alcalins et de leurs alliages en supposant « presque libres » leurs électrons de conduction.*

*A l'aide de cette approximation, nous avons pu analyser des propriétés de l'espace des moments et de l'espace réel ; les résultats obtenus, lorsqu'ils ont pu être comparés avec les résultats expérimentaux, se sont trouvés en bon accord.*

*Il résulte de ce travail que l'approximation des électrons presque libres convient à l'étude des métaux alcalins.*

*Cette approximation a l'avantage d'être très simple et de ne faire intervenir qu'un nombre très restreint de paramètres : les caractéristiques du réseau cristallin et les coefficients de Fourier du potentiel effectif dans leque se trouvent placés les électrons.*

*Cette approximation permet de relier très simplement les propriétés de l'espace des moments et de l'espace réel. Elle permet de déterminer la répartition spatiale des électrons et de rattacher ces propriétés au caractère s ou p des électrons du haut de la bande de conduction.*

*Nous avons examiné également la diffusion des électrons « presque libres » par des potentiels diffuseurs, ce qui nous a permis de déterminer dans cette approximation la valeur du couplage Rudermann-Kittel et de mettre en évidence l'anisotropie de ce couplage.*

*Nous avons vu que cette approximation peut s'appliquer également à l'étude des alliages.*

## Appendice I

### Calcul des gradients de champ électrique

1° **Calcul de $V_{zz}$ :**

$$V_{zz} = -\sum_n \int B_n \cos \underset{\sim}{n} \underset{\sim}{r} \left( \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right) r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi. \quad (1)$$

En supposant $B_n$ indépendant de $r$, $V_{zz}$ est égal à la partie réelle de l'intégrale I, obtenue en faisant un développement en harmoniques sphériques :

$$I = \sum_n B_n \int \sum_{l=0} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(nr) \, Y_l^{m*}(\theta_{n,z}\varphi_{n,z}) Y_l^m(\theta\varphi) \frac{3\cos^2\theta - 1}{r} \, dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

$j_l$ est une fonction de Bessel d'ordre $l$.

L'intégration sur $\varphi$ montre que seule la valeur $m = 0$ convient.

L'intégrale sur $\theta$ se réduit alors à ($P_l$ étant un polynôme de Legendre) :

$$\int_0^\pi P_l(\cos\theta)(3\cos^2\theta - 1)\sin\theta d\theta.$$

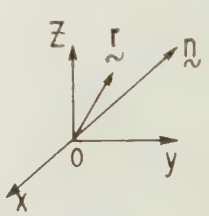



FIG. 22.

Or, $3\cos^2\theta - 1 = 2P_2(\cos\theta)$.
Seule la valeur $l = 2$ donne une intégrale non nulle.

$$I = 2\sum_n B_n P_2(\cos\theta_{n,z}) \int_0^\infty \frac{j_2(nr)}{r}\, dr$$

$$\int_0^\infty \frac{j_2(nr)}{r}\, dr = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, \frac{\Gamma(1)}{2^{3/2}\Gamma(5/2)} = \frac{1}{3}.$$

$$V_{zz} = \sum_n B_n \frac{2}{3} P_2(\cos\theta_{n,z})$$

soit :

$$V_{zz} = \frac{1}{3}\sum_n B_n(3\cos^2\theta - 1).$$

2° **Calcul de $V_{zx}$ :**

$$V_{zx} = -\sum_n B_n \int \cos \underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r}\, \frac{3\cos\theta\sin\theta\cos\varphi}{r^3}\, r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

soit :

$$V_{zx} = -\sum_n B_n \sum_{l=0} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(nr)$$

$$Y_l^m(\theta_{n,z}\varphi_{n,z}) Y_l^m(\theta\varphi)\, \frac{3\cos\theta\sin\theta\cos\varphi}{r^3}\, r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi.$$

En remarquant que $3\cos\theta\sin\theta = P_2^1(\cos\theta)$, on voit que seules les valeurs $m = 1$ et $l = 2$ conviennent. Par un calcul analogue au précédent, on obtient :

$$V_{zx} = \frac{1}{2}\sum_n B_n \cos\theta_{n,x}\cos\theta_{n,z}.$$

## Appendice II

### Diffusion des électrons par un puits de Yukawa : calcul de $\delta\psi_k(r)$

$$\delta\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = -\frac{Z}{\sqrt{\rho}\pi^2}\int\Bigg[\frac{1}{q^2 + |\underset{\sim}{k'} - \underset{\sim}{k}|^2}$$

$$+ \sum_n \frac{2V_n}{q^2 + |\underset{\sim}{k'} - \underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n}|^2 \cdot k'^2 \cdot k' \cdot n^2}$$

$$+ \sum_{\underset{\sim}{n}} \frac{2V_n}{[q^2 + |\underset{\sim}{k'} + \underset{\sim}{n} - \underset{\sim}{k}|^2][k^2 - (\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2]}$$

$$\left[e^{i\underset{\sim}{k'}\underset{\sim}{r}} + 2\sum_n \frac{V_n}{k'^2 - (\underset{\sim}{k'} - \underset{\sim}{n})^2}\right] \frac{d^3k'}{k^2 - k'^2 + i\varepsilon}. \quad (1)$$

En négligeant les termes en $V_n^2$, les intégrales à calculer sont :

$$A = \int \frac{e^{i\underset{\sim}{k'}\underset{\sim}{r}}}{q^2 + |\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{k'}|^2}\, \frac{d^3k'}{k^2 - k'^2 + i\varepsilon},$$

$$B = \int \frac{e^{i\underset{\sim}{k'}\underset{\sim}{r}}}{[q^2 + |\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{k'}|^2][k'^2 - (\underset{\sim}{k'} - \underset{\sim}{n})^2]}\, \frac{d^3k'}{k^2 - k'^2 + i\varepsilon},$$

$$C = \int \frac{e^{i\underset{\sim}{k'}\underset{\sim}{r}}}{[k'^2 - |\underset{\sim}{k'} - \underset{\sim}{n}|^2][q^2 + |\underset{\sim}{k'} - \underset{\sim}{n} - \underset{\sim}{k}|]}\, \frac{d^3k'}{k^2 - k'^2 + i\varepsilon},$$

$$D = \int \frac{e^{i\underset{\sim}{k'}\underset{\sim}{r}}}{q^2 + |\underset{\sim}{k'} + \underset{\sim}{n} - \underset{\sim}{k}|^2}\, \frac{d^3k'}{k^2 - k'^2 + i\varepsilon}$$

avec :

$$\delta\psi_{\underset{\sim}{k}}(\underset{\sim}{r}) = -\frac{Z}{\sqrt{\rho}\pi^2}$$

$$\left[A + \sum_n 2V_n e^{-i\underset{\sim}{n}\underset{\sim}{r}} B + \sum_n 2V_n C + \sum_n k^2 \frac{2V_n}{(\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n})^2} D\right].$$

**Calcul de A.** En prenant $\underset{\sim}{k}$ comme axe polaire on obtient, en développant $e^{i\underset{\sim}{k'}\underset{\sim}{r}}$ en harmoniques sphériques :

$$A = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta' d\theta'$$

$$\int_0^\infty \frac{4\pi k'^2 \sum_{l=0} i^l j_l(k'r) Y_l^{m*}(\theta\varphi) Y_l^m(\theta'\varphi')}{(q^2 + k^2 + k'^2 - 2kk'\cos\theta')(k^2 - k'^2 + i\varepsilon)}\, dk', \quad (2)$$

$\theta$ représente l'angle des vecteurs $\underset{\sim}{k}$ et $\underset{\sim}{r}$ et $\theta'$ celui des vecteurs $\underset{\sim}{k}$ et $\underset{\sim}{k'}$.

Seule la valeur $m = 0$ conduit à une intégrale non nulle :

$$A = \frac{\pi}{k}\sum_l i^l(2l+1)P_l(\cos\theta)\int_0^\infty \frac{k' j_l(k'r)}{k^2 - k'^2 + i\varepsilon}\, dk'$$

$$\int_0^\pi \sin\theta' \frac{1}{\dfrac{q^2 + k^2 + k'^2}{2kk'} - \cos\theta'} P_l(\cos\theta') d\theta' \quad (3)$$

soit :

$$A = \frac{2\pi}{k}\sum_l i^l(2l+1)P_l(\cos\theta)$$

$$\int_0^\infty Q_l\left(\frac{q^2 + k^2 + k'^2}{2kk'}\right) j_l(k'r)\, \frac{k'}{k^2 - k'^2 + i\varepsilon}\, dk' \quad (4)$$

où $Q_l$ est une fonction de Legendre de deuxième espèce d'ordre $l$.

$j_l(k'r)$ est une fonction de Bessel, d'ordre $l$ et de parité $(-1)^l$,

$Q_l\left(\frac{q^2+k^2+k'^2}{2kk'}\right)$ est une fonction de parité $(-1)^{l+1}$ ; donc :

$$\int_0^\infty k' j_l(k'r) Q_l\left(\frac{q^2+k^2+k'^2}{2kk'}\right) \frac{dk'}{k'^2-k^2-i\varepsilon}$$
$$= \frac{1}{2}\left[P\cdot P\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k' j_l(k'r) Q_l\left(\frac{q^2+k^2+k'^2}{2kk'}\right)}{k'^2-k^2} dk'\right]$$
$$+ i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} k' j_l(k'r) Q_l\left(\frac{q^2+k^2+k'^2}{2kk'}\right) \delta(k'^2-k^2) dk' \quad (5)$$

$j_l(k'r)$ peut se mettre sous la forme :

$$j_l(k'r) = R_l(k'r)\frac{\sin k'r}{k'r} + S_l(k'r)\frac{\cos k'r}{k'r}, \quad (6)$$

$R_l$ est un polynôme en $\frac{1}{k'r}$ de degré $l$ et $S_l$ un polynôme en $\frac{1}{k'r}$ de degré $l-1$. Il en résulte :

$$PP\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k' j_l(k'r) Q_l\left(\frac{q^2+k^2+k'^2}{2kk'}\right)}{k'^2-k^2} dk'$$
$$= \pi Q_l\left(1+\frac{q^2}{2k^2}\right) n_l(kr), \quad (7)$$

$n_l$ est une fonction de Neumann d'ordre $l$ :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} k' j_l(k'r) Q_l\left(\frac{q^2+k^2+k'^2}{2kk'}\right) \delta(k'^2-k^2) dk'$$
$$= j_l(kr) Q_l\left(1+\frac{q^2}{2k^2}\right). \quad (8)$$

Finalement on obtient :

$$A = \frac{\pi^2}{k}\sum_l i^l (2l+1) P_l(\cos\theta) Q_l\left(1+\frac{q^2}{2k^2}\right) h_l^+(kr). \quad (9)$$

Le développement de A suivant les puissances de $1/r$ est en le limitant aux termes en $\frac{1}{r^2}$ et $\frac{1}{r^3}$ :

$$A = \frac{\pi^2}{k^2 r} e^{ikr} \sum_l (2l+1) P_l(\cos\theta)\, Q_l$$
$$\left(1+\frac{q^2}{2k^2}\right)\left(1+\frac{i}{2kr}\frac{\Gamma(l+2)}{\Gamma(l)}\right). \quad (10)$$

**Calcul de B.** — $r$ est l'axe polaire, les directions $k$, $k'$ et $n$ sont repérées par les angles $\theta$, $\theta'$ et $\theta_n$ ; B se met sous la forme :

$$B = -\frac{1}{4nk}\int_0^\infty \frac{dk'}{k^2-k'^2+i\varepsilon}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi e^{ik'r\cos\theta'}$$
$$\sum_l (2l+1) Q_l\left(\frac{n}{2k'}\right) P_l(\cos\theta_1)$$
$$\sum_{l'} (2l'+1) Q_{l'}\left(\frac{q^2+k^2+k'^2}{2kk'}\right) P_{l'}(\cos\theta_2)\sin\theta' d\theta' \quad (11)$$

où $\theta_1$ et $\theta_2$ représentent respectivement les angles des vecteurs $\underset{\sim}{k'}$ et $\underset{\sim}{n}$ ; $\underset{\sim}{k'}$ et $\underset{\sim}{k}$. Posons :

$$B = -\frac{1}{4nk}\sum_l\sum_{l'}\int_0^\infty \frac{dk'}{k^2-k'^2+i\varepsilon}$$
$$Q_l\left(\frac{n}{2k'}\right) Q_{l'}\left(\frac{q^2+k^2+k'^2}{2kk'}\right) B_1 \quad (12)$$

avec :

$$B_1 = 16\pi^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^{m*}(\theta_n\varphi_n) Y_l^m(\theta'\varphi')$$
$$\sum_{m'=-l'}^{+l'} Y_{l'}^{m'}(\theta'\varphi') Y_{l'}^{m'}(\theta\varphi) \sin\theta' e^{ik'r\cos\theta'} d\theta'. \quad (13)$$

Seules les valeurs $m = m'$ conduisent à des intégrales non nulles, en posant $\cos\theta' = t$ :

$$B_1 = 32\pi^3 \int_{-1}^{+1} \sum_m \left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right]^{\frac{1}{2}}\left[\frac{2l'+1}{4\pi}\frac{(l'-m)!}{(l'+m)!}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$Y_l^m(\theta_n\varphi_n) Y_{l'}^m(\theta\varphi) e^{ik'rt} P_l^m(t) P_{l'}^m(t)\, dt. \quad (14)$$

$$\int_{-1}^{+1} e^{ik'rt} P_l^m(t) P_{l'}^m(t) dt = \frac{1}{ik'r}\left| e^{ik'rt} P_l^m(t) P_{l'}^m(t)\right|_{-1}^{+1}$$
$$+ \frac{1}{k'^2r^2}\left| e^{ik'rt}\frac{d}{dt}\left[P_l^m(t) P_{l'}^m(t)\right]\right|_{-1}^{+1}$$
$$+ \frac{1}{k^2r^2}\int_{-1}^{+1} e^{ik'rt}\frac{d^2}{dt^2}\left[P_l^m(t) P_{l'}^m(t)\right] dt \quad (15)$$

$$P_l^m(l) = P_l^m(-1) = 0 \text{ pour } m \neq 0$$
$$P_l(1) = (-1)^l$$
$$\frac{d^p}{dt^p} P_l(t) = \frac{1}{2^p}\frac{1}{p!}\frac{\Gamma(l+p+1)}{\Gamma(l-p+1)}. \quad (16)$$

En utilisant ces résultats, on peut obtenir un développement de $B_1$ suivant les puissances de $1/r$, en limitant ce développement aux termes en $\frac{1}{r^2}$ et $\frac{1}{r^3}$, $B_1$ s'écrit :

$$B_1 = 2\pi(2l+1)(2l'+1) P_l(\cos\theta_n) P_{l'}(\cos\theta)$$
$$\left[\frac{1}{ik'r}\left(e^{ik'r} - (-1)^{l+l'} e^{-ik'r}\right) + \frac{1}{2k'^2r^2}\right.$$
$$\left.\left(e^{ik'r} - (-1)^{l+l'+1} e^{-ik'r}\right)\left(\frac{\Gamma(l+2)}{\Gamma(l)} + \frac{\Gamma(l'+2)}{\Gamma(l')}\right)\right]. \quad (17)$$

Le calcul de B (11) s'effectue d'une manière analogue à celui de A (5) (6) (7) (8), soit :

$$B = \frac{\pi^2}{2nk^3r}\sum_l\sum_{l'} (2l+1)(2l'+1)$$
$$P_l(\cos\theta_n) P_{l'}(\cos\theta) Q_l\left(\frac{n}{2k}\right) Q_{l'}\left(1+\frac{q^2}{k^2.2}\right)$$
$$e^{ikr}\left[1+\frac{i}{2kr}\left(\frac{\Gamma(l+2)}{\Gamma(l)}+\frac{\Gamma(l'+2)}{\Gamma(l')}\right)\right]. \quad (18)$$

Les valeurs de C et de D se déduisent de celles de B et A :

$$C = -\frac{2}{2nk^2 \,|\, \underset{\sim}{k} + \underset{\sim}{n} \,|\, r} \sum_l \sum_{l'} (2l+1)(2l'+1)$$

$$P_l(\cos\theta_n) Q_l\left(\frac{n}{2k}\right) P_{l'}(\cos\theta_{|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|}) Q_{l'}\left(\frac{q^2+k^2+|\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}|^2}{2k\,|\,\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{n}\,|}\right)$$

$$e^{ikr}\left[1 + \frac{i}{2kr}\left(\frac{\Gamma(l+2)}{\Gamma(l)} + \frac{\Gamma(l'+2)}{\Gamma(l')}\right)\right]. \qquad (19)$$

$$D = \frac{\pi^2}{k\,|\,\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n}\,|\, r} \sum_l (2l+1)$$

$$P_l(\cos\theta_{|\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{n}|}) Q_l\left(\frac{q^2 + k^2 + |\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n}|^2}{2k\,|\,\underset{\sim}{k} - \underset{\sim}{n}\,|}\right) h_l^+(kr). \qquad (20)$$

## *BIBLIOGRAPHIE*


(1) KOHN (W.) et ROSTOKER (N.) — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1111.
(2) HOWARTH (D. J.) et JONES (H.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65**, 355.
(3) CALLAWAY (J.). — *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1219.
(4) HAM (F. S.). — Report 62. General Electric Research Laboratory.
(5) KUHN (T. S.) et VAN VLECK (J. H.). — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 382.
(6) SILVERMANN (R. P.). — *Phys. Rev.*, 1952, **89**, 227.
(7) BROOKS (H.). — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1027.
(8) COHEN (M. H.) et HEINE (V.). — *Adv. in Phys.*, 1958, **7**, 395.
(9) PHILLIPS (J. C.) et KLEINMAN (L.). — *Phys. Rev.*, 1959, **116**, 287.
(10) FRIEDEL (J.). — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 433.
(11) MOTT (N. F.) et JONES (H.). — *The theory of the properties of Metals and alloys*. Oxford, 1936.
(12) ZIMAN (J. M.). — *Adv. in Phys.*, 1961, **10**, 1.
(13) HAM (F. S.). — *The Fermi Surface*. Harrison and Webb, N. Y.
(14) MARTIN (D. L.). — *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 138 et *Proc. Phys. Soc.*, 1961, **263**, 378.
(15) LIEN (W. H.) et PHILLIPS (N. E.). — *Proceedings Seventh International Conference of low temperature physics*.
(16) DUBOIS (D. F.). — *Adv. in Phys.*, 1959, **7**.
(17) FLETCHER (J. F.) et LARSON (D. C.). — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 455.
(18) QUIN (J. J.) et FERRELL (R. A.). — *The Fermi Surface*. Harrison and Webb, N. Y.
(19) SKINNER (N. J.). — *Phil. Mag.*, 1960, **239**, 95.
(20) CRIPS (R. S.) et WILLIAM (S. E.). — *Phil. Mag.*, 1960 **5**, 525.
(21) CALLAWAY (J.). — *Phys. Rev.*, 1961, **124**, 1825.
(22) GOUSSELAND (G.) et LEMAN (G. J.). — *Phys. Rad.*, 1961, **22**, 65.
(23) RUDERMANN (H. A.) et KITTEL (C.). — *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 99.
(24) KNIGHT (W. D.). — *Solid State Physics*, 1956, **2**, 93.
(25) JONES (H.), TOWNES (C. H.) et HERRING (C.). — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 852.
(26) DANIEL (E.). — Thèse Université de Paris, 1959.
(27) CORAK (S.). — *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1699.
(28) PINES (D.). — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1090.
(29) KOHN (W.). — *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 66.
(30) JONES (H.) et SCHIFF (L. I.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, **67**, 217.
(31) COHEN (M. H.) et REIF. — *Solid state physics*, 1957, **5**, 321.
(32) ABRAGAM (A.). — *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford, 1961.
(33) BLANDIN (A.). — Thèse Université de Paris, 1961.
(34) GOUSSELAND (G.). — *J. Phys. Rad.*
(35) FRIEDEL (J.). — *Physica* (à paraître).
(36) BLATT (F. J.). — *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 287.
(37) DRAIN (E. L.). — *Phil. Mag.*, 1959, **4**, 484.
(38) ROWLAND (T. J.). — *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1679.
(39) BLOEMBERGEN (N.) et RIMAI (L.). — *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **13**, 258.
(40) ORIANI (R. A.) et WEBB (M. B.). — *Acta Met.*, 1959, **7**, 63.
(41) KOHN (W.) et VOSCO (S. H.). — *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **12**, 196.
(42) VOSCO (S. H.) et LANGER. — *Phys. Rev.*, 1960, **119**, 912.

## *DEUXIÈME THÈSE*

---

*PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ*

Vu et approuvé :

Orsay, le 1962.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

Jean ROCHE.

G. GOUSSELAND

Imprimé avec les *Annales de Physique*. *Le Gérant* : G. Masson

DÉPÔT LÉGAL : 1962, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3908, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
*Printed in France.* IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. LAVAL, N° 4570. — I-1962.

Thèse publiée par les *ANNALES DE PHYSIQUE*, 13e Série - **Tome 7, 1962**